

**MONO- UND
POLYMETALLISCHE EISENCARBONYL-DERIVATE
DES TETRAFUNKTIONELLEN LIGANDEN
TETRAKIS (DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL) METHAN**

von
Heinz Kleinert
aus
Radaun

1977 № 2 60



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**MONO- UND
POLYMETALLISCHE EISENCARBONYL-DERIVATE
DES TETRAFUNKTIONELLEN LIGANDEN
TETRAKIS (DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL) METHAN**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Heinz Kleinert
aus
Radaun

Als Dissertation genehmigt

von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen

der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1977

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr. J. Ellermann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. H. Behrens

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. J. Ellermann
ausgeführt

Herrn Professor Dr. J. Ellermann danke ich für die
Diskussion der IR-Spektren.

Für die Durchführung der ^{31}P -NMR-Messungen gilt mein
Dank Herrn Priv. Doz. Dr. F. Dickert.

Herrn Dr. H. Schössner danke ich für die Interpretation
der Massenspektren.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	1
Einleitung	1
I. Mono-, bi- und trimetallische Tetracarbonyleisen-Derivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans	7
1. Präparative Ergebnisse	7
1.1 Die Synthese von $(R_2PCH_2)_{4-n}C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_n$ ($n = 1-3$; $R = C_6H_5$)	7
1.2 Versuche zur Darstellung von $C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_4$	8
2. IR-Spektren	13
3. Diskussion der Massenspektren	19
4. Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren	24
II. Mono- und bimetallische Tricarbonyleisen-Derivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans	29
1. Der monometallische, monocyclische Tricarbonyleisen-Komplex $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$	29
1.1 Darstellung aus $C(CH_2PR_2)_4$ und $Fe_2(CO)_9$	29
1.2 Darstellung durch Erhitzen von $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ auf $140^\circ C$	31
1.3 Darstellung durch die Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$ mit $[\eta-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$	31
2. Der bimetallische, spirocyclische Tricarbonyleisen-Komplex $(OC)_3Fe(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$	35

3. IR-Spektren der mono- und spirocyclischen Triar-	
bonylisen-Komplexe	36
4. Bemerkungen zu den Massenspektren	41
5. ^{31}P -NMR-Spektren der mono- und spirocyclischen Tri-	
carbonylisen-Komplexe	41
III. $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$, das monometallische, bi-	
cyclische Dicarboxylisen-Derivat des Tetrakis(di-	
phenylphosphinomethyl)methans	45
1. Präparative Ergebnisse	45
1.1 Darstellung durch Erhitzen von $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2-$	
$\text{Fe}(\text{CO})_4$ auf 180°C	45
1.2 Darstellung aus $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$	46
1.3 Darstellung aus $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$	47
2. IR-Spektrum	48
3. Massenspektrum	50
4. ^{31}P -NMR-Spektrum des monometallischen $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}-$	
$(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ im Vergleich mit den monometal-	
lischen Tri- und Tetracarbonylisen-Komplexen des	
Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans	55
5. Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Banden des Dicarboxylisen-	
Komplexes $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ mit Tri- und	
Tetracarbonylisen-Komplexen	57
IV. Metallcarbonylkomplexe des Tetrakis(diphenylphos-	
phinomethyl)methans als Liganden	59
1. $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ als Ligand gegenüber	
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	59

2. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ als einzähniger Ligand gegenüber $Fe_2(CO)_9$; die Darstellung von $(OC)_4Fe-R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$	60
2.1 IR-Spektrum von $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$	61
2.2 Massenspektrum von $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$	63
2.3 ^{31}P -NMR-Spektrum von $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$...	64
EXPERIMENTELLER TEIL	67
I. Allgemeine Vorbemerkungen	67
1. Arbeitsmethodik	67
2. Bemerkungen zu den Analysen	67
3. Bemerkungen zu den Messungen	68
II. Darstellung der Ausgangsverbindungen	69
III. Tetracarbonyleisen-Derivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans	70
1. $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ ($R = C_6H_5$, <u>2a</u>) und die Bestimmung von Eisen in einer benzolischen $Fe(CO)_5$ -Lösung	70
2. $(R_2PCH_2)_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_2$ ($R = C_6H_5$, <u>2b</u>)	72
3. $R_2PCH_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_3$ ($R = C_6H_5$, <u>2c</u>)	73
4. Versuch zur Darstellung von $C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_4$ ($R = C_6H_5$) und die Bildung von $[Fe(CO)_4]_3$ aus $Fe_2(CO)_9$	74
IV. Tricarbonyleisen-Derivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans	76
1. $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ ($R = C_6H_5$, <u>5</u>)	76
1.1 Darstellung aus $C(CH_2PR_2)_4$ und $Fe_2(CO)_9$	76

1.2 Darstellung durch Erhitzen von $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2-$ $Fe(CO)_4$ (<u>2a</u>) auf $140^\circ C$	77
1.3 Darstellung durch Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$ mit $\{\eta-C_5H_5Fe(CO)_2\}_2$	78
2. $(OC)_3Fe(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ ($R = C_6H_5$, <u>10</u>)	78
2.1 Darstellung durch thermische Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$ mit $Fe_2(CO)_9$	78
2.2 Darstellung durch Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$ mit $Fe_2(CO)_9$ unter UV-Licht	79
V. Der Dicarboxyloisen-Komplex $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ ($R = C_6H_5$, <u>9</u>)	80
1. Darstellung durch Erhitzen von $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2-$ $Fe(CO)_4$ (<u>2a</u>) auf $180^\circ C$	80
2. Darstellung aus $C_8H_8Fe(CO)_3$ und $C(CH_2PR_2)_4$	81
3. Darstellung aus $[\eta-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ und $C(CH_2PR_2)_4$	82
3.1 Abtrennung von $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (vgl. S. 78).	83
3.2 Isolierung von Ferrocen	84
VI. Metallcarbonylkomplexe des Tetrakis(diphenylphos- phinomethyl)methans als Liganden	85
1. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (<u>9</u>) als Ligand gegenüber $Fe_2(CO)_9$	85
2. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ als einzähniger Ligand gegen- über $Fe_2(CO)_9$; die Darstellung von $(OC)_4FeR_2PCH_2C-$ $(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ ($R = C_6H_5$, <u>13</u>)	86
ZUSAMMENFASSUNG	87

A L L G E M E I N E R T E I L

Einleitung

Pentacarbonyleisen bildet mit monotertiären Organophosphinen L sowohl auf thermischem als auch auf photochemischem Wege Substitutionsprodukte vom Typ $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ¹⁻⁴. Allgemein erhält man hierbei Gemische beider Verbindungstypen, die häufig durch Sublimation trennbar sind. Ausgehend von Monoolefin-Komplexen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{olefin}$ gelangt man durch Umsetzung mit monotertiären Phosphinen L überraschenderweise auch nur zu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}/\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ -Gemischen^{5,6}.

Auch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagiert bei Raumtemperatur mit einzähnigen Phosphinen L nur zu Produkten bestehend aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ ⁷. Schließlich setzt sich auch $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit L unter

-
- 1) W. Reppe und W. J. Schueckendiek, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948).
 - 2) F. A. Cotton und R. V. Parish, J. Chem. Soc. (A) 1960, 1440.
 - 3) J. Lewis, R. S. Nyholm, S. S. Sandhu und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. 1964, 2825.
 - 4) I. Fischler, R. Wagner, M. Budzwait, R. N. Perutz und E. A. Koerner von Gustorf, VII. Internat. Conference on Organomet. Chem. Abstracts 255 (1975).
 - 5) G. Cardaci, Inorg. Chem. 13, 2974 (1974).
 - 6) F. W. Grevels und E. A. Koerner von Gustorf, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1821.
 - 7) P. S. Braterman und W. J. Wallace, J. Organometal. Chem. 30, C 17 (1971).

CO-Eliminierung nur zu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}/\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ -Gemischen⁸⁾ um. Dar-
aus folgt, daß die Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{trans-Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ in ein-
heitlicher Reaktion nicht zugänglich sind.

Mit ditertiären Phosphinen (L-L), wie $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_x\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$;
 $x = 1-4$), bildet $\text{Fe}(\text{CO})_5$ primär Komplexe des Typs
 $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{P}(\text{CH}_2)_x\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ^{3,9)}. Lediglich für $x = 1$ wurden
zusätzlich noch die Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{R}_2\text{P-}$
 CH_2PR_2 ^{9,10)} beobachtet. Im Falle von $x = 2$ gelang es, diesen beim
Erwärmen in den Chelatkomplex $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2]$ überzuführen³⁾.
Verbindungen dieses Typs erhält man am besten durch Umsetzung von
 $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{olefin}$ ¹¹⁾ bzw. $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ¹²⁾ mit ditertiären Phosphi-
nen. In neuerer Zeit beschrieben W. R. Cullen et al.¹³⁾ die Synthese
von $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{diphos}$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2\text{diphos}$ ($\text{diphos} = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$) aus-
gehend von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

Carbonyleisen-Derivate tritertiärer Phosphine sind selten.
Bekannt wurden bisher nur die Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L-L-L}$,
 $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L-L-L}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L-L-L}$ ($\text{L-L-L} = [\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2]_2\text{PR}$ ¹⁴⁾,

-
- 8) A. F. Clifford und K. Mukherjee, Inorg. Chem. 2, 151 (1963).
9) P. A. Wegner, L. F. Evans und J. Haddock, Inorg. Chem. 14,
192 (1975).
10) F. A. Cotton und J. M. Troup, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4422 (1974).
11) T. A. Manuel, Inorg. Chem. 2, 854 (1963).
12) H. Behrens und W. Aquila, Z. Naturforsch. 22b, 454 (1967).
13) W. R. Cullen und D. A. Harbourne, Canad. J. Chem. 47, 3371 (1969).
14) R. B. King, P. N. Kapoor und R. N. Kapoor, Inorg. Chem. 10,
1841 (1971).

$(R_2PCH_2)_3CCH_3$ ¹⁵⁾; $R = C_6H_5$), die allgemein aus entsprechenden Carbonyleisenolefin-Komplexen zugänglich sind.

Carbonyleisen-Derivate tetra- und pentatertiärer Phosphine sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Kürzlich wurde jedoch erstmals ein Carbonyleisen-Komplex eines hexater-tiären Phosphins bekannt ¹⁶⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden nun mono- und polymetallische Carbonyleisen-Derivate des tetratertiären Phosphins $C(CH_2PR_2)_4$ ($R = C_6H_5$) ¹⁷⁾ beschrieben. Verbindungen dieser Art können, wie kürzlich an einem anderen Beispiel gezeigt wurde, u.U. für katalytische Vorgänge von Interesse sein ¹⁶⁾. Dementsprechend wurden in den letzten Jahren von den verschiedensten Arbeitskreisen ^{9,14,18-23)}

15) H. Behrens, H.-D. Feilner und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. 385, 321 (1971).

16) M. M. Taqui Khan und A. E. Martell, Inorg. Chem. 14, 676 (1975).

17) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

18) R. L. Keiter, K. M. Fasig und L. W. Cary, Inorg. Chem. 14, 201 (1975).

19) R. B. King, R. N. Kapoor, M. S. Saran und P. N. Kapoor, Inorg. Chem. 10, 1851 (1971).

20) R. B. King, J. Coord. Chem. 1, 67 (1971).

21) R. B. King und M. S. Saran, Inorg. Chem. 10, 1861 (1971).

22) H. Behrens und H. Brandl, Z. Naturforsch. 22b, 1353 (1967).

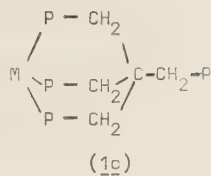
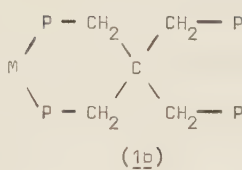
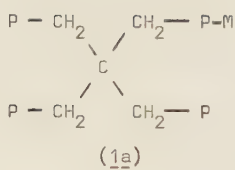
23) S. O. Grim, J. D. Gaudio, R. P. Molenda, C. A. Tolman und J. P. Jesson, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3416 (1974).

polymetallische Komplexe mehrzähliger P-Liganden untersucht. Hierfür am besten geeignet ist das oben erwähnte tetratertiäre Phosphin $C(CH_2PR_2)_4$, da es auf Grund seines tetraedrischen Verzweigungszentrums nicht mehr alle P-Donatoren an nur einem metallischen Zentrum koordinieren kann. Folgende Koordinationsmöglichkeiten sind insgesamt denkbar:

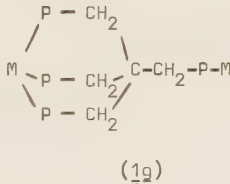
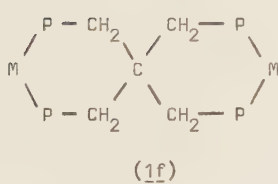
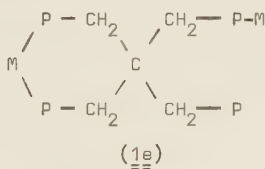
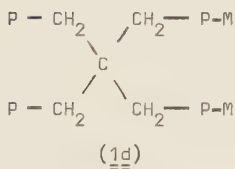
einfachkoordinierend-monometallisch (1a), zweifachkoordinierend-monometallisch (1b)²⁴⁾, dreifachkoordinierend-monometallisch (1c)²⁵⁻³⁰⁾, zweifachkoordinierend-bimetallisch (1d), dreifachkoordinierend-bimetallisch (1e), vierfachkoordinierend-

-
- 24) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 23b, 1307 (1968).
- 25) J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. 20b, 920 (1965).
- 26) J. Ellermann und W. H. Gruber, Angew. Chem. 80, 115 (1968); Angew. Chem. Internat. Edit. 7, 129 (1968).
- 27) J. Ellermann, H. Behrens und H. Dobrzanski, Z. Naturforsch. 23b, 560 (1968).
- 28) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. 364, 55 (1969).
- 29) J. Ellermann und W. Uller, Chem. Ber. 103, 3932 (1970).
- 30) J. Ellermann und W. Uller, Z. Naturforsch. 25b, 1353 (1970).

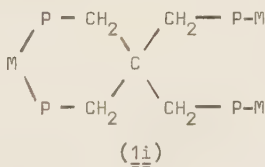
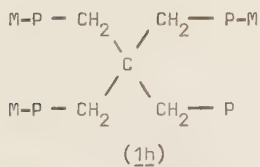
monometallisch



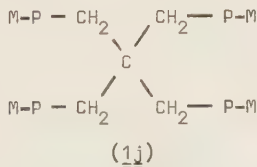
bimetallisch



trimetallisch



tetrametallisch



Koordinationsmöglichkeiten von $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ wurde bei 1a-j aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

bimetallisch-bichelatisch (1f)^{25,31-38}), vierfachkoordinierend-bimetallisch-monochelatisch (1g), dreifachkoordinierend-trimetallisch (1h), vierfachkoordinierend-trimetallisch (1i) und vierfachkoordinierend-tetrametallisch (1j)³⁹).

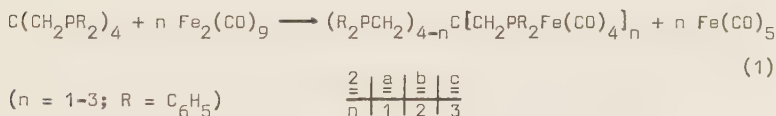
-
- 31) J. Ellermann und K. Dorn, J. Organometal. Chem. 6, 157 (1966).
32) J. Ellermann und K. Dorn, Angew. Chem. 78, 547 (1966).
33) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 22b, 1248 (1967).
34) J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).
35) J. Ellermann und D. Schirmacher, Z. Anorg. Allg. Chem. 360, 191 (1968).
36) J. Ellermann und W. H. Gruber, Chem. Ber. 101, 3234 (1968).
37) J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. 102, 297 (1969).
38) J. Ellermann und W. Uller, Z. Naturforsch. 25b, 756 (1970).
39) J. Ellermann und W. Uller, Z. Naturforsch. 25b, 1180 (1970).

1. Mono-, bi- und trimetallische Tetracarbonyleisen-Derivate
des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans

1. Präparative Ergebnisse

1.1 Die Synthese von $(R_2PCH_2)_{4-n}C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_n$ ($n = 1-3$; $R = C_6H_5$)

Setzt man das in Benzol unlösliche goldgelbe $Fe_2(CO)_9$ mit $C(CH_2PR_2)_4$ unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1 : 1 bis 3 : 1 um, so entstehen unter Eliminierung von $Fe(CO)_5$ entsprechend Gl. (1) die Komplexe 2a-c.



$Fe(CO)_5$ wird bei Raumtemperatur mit Benzol in eine Kühlfalle überdestilliert und quantitativ bestimmt. Der verbleibende Rückstand wird jeweils säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält 2a-c in Form hellgelber Kriställchen. Molekulargewichtsbestimmungen und Massenspektren beweisen den monomolekularen Bau der Verbindungen. Lediglich $R_2PCH_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_3$ (2c) war wegen seiner hohen Masse nicht unzersetzt verdampfbar. Bemerkenswerterweise sind die Komplexe $(R_2PCH_2)_{4-n}C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_n$ ($n = 1-3$) in Petroläther löslich. Insgesamt konnte auf diese Weise erstmals die einmal, zweimal und dreimal einzähnige Wirkungsweise des tetratertiären Phosphins $C(CH_2PR_2)_4$ nachgewiesen werden.

Die zur quantitativen Bestimmung des Eisens erforderliche Zer-

setzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in benzolischer Lösung erfolgt nicht in einer alkalischen H_2O_2 -Lösung, da hierbei nur ca. 50-80% des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erfaßt werden. Nach kurzer Reaktionszeit scheidet sich nämlich in der unteren wäßrigen Phase ein geringer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag aus, der ausreicht, den Zerfall von H_2O_2 zu katalysieren. Der dabei freigesetzte Sauerstoff vermag, selbst bei Kühlung, einen erheblichen Teil des in der benzolischen Phase gelösten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mitzureißen. Die erwünschte Oxydation des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ findet nur an der Phasengrenze Benzol/Wasser in geringem Umfange statt und kommt nach dem rasch erfolgten Zerfall des H_2O_2 zum Stillstand. Verwendet man dagegen als Oxydationsmittel Na_2O_2 und versetzt unter lebhaftem Rühren die Suspension mit wenigen Tropfen Wasser, so kann man schon nach ca. 3 Stunden an der Entfärbung der benzolischen Lösung die vollständige Oxydation des gelben $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erkennen. Durch die quantitative Bestimmung des Eisens in der benzolischen Penta-carbonyleisenlösung kann, in Übereinstimmung zu Gl. (1) gezeigt werden, daß pro Mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ein Mol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ freigesetzt wird.

1.2 Versuche zur Darstellung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$

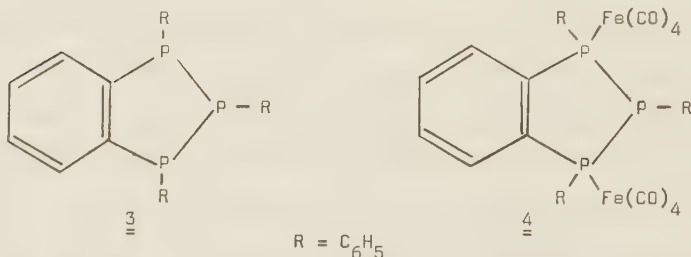
Setzt man Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Molverhältnis 1 : 4 unter den gleichen Bedingungen um, wie bei der Reaktion (1) beschrieben, so entsteht zwar wiederum eine hellgelbe Lösung, jedoch bleiben selbst nach 24 Stunden noch erhebliche Mengen an unumgesetztem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zurück. Nach einem weiteren

Tag Reaktionszeit sind immer noch Reste von ungelöstem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vorhanden. Überraschenderweise ändert sich jedoch die Farbe der Lösung von hellgelb nach intensiv grün. Da es unwahrscheinlich ist, daß sich $\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$ wesentlich von den analogen Komplexen $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_{4-n}\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_n$ ($n = 1-3$) unterscheidet, muß angenommen werden, daß die grüne Farbe von einem Nebenprodukt stammt. Bei der Wiederholung dieser Reaktion ist in verschiedenen Ansätzen in jedem Fall nach einem Tag noch unumgesetztes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in einer hellgelben Lösung zu beobachten. Nach weiteren 15 bis 48 Stunden ist ein Farbumschlag nach hellgrün zu erkennen. An dieser Stelle wird die Reaktion jeweils durch Einfrieren des Reaktionsgemisches mit flüssigem Stickstoff abgebrochen. In keinem Falle kann eine CO-Entwicklung festgestellt werden. Nach Abfiltrieren des unumgesetzten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhält man eine hellgrüne Lösung, die zur Entfernung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und des Lösungsmittels im Vakuum eingeeengt wird. Die benzolische Lösung des gelbgrünen Rückstandes chromatographiert man auf einer Säule mit neutralem Al_2O_3 . Mit Benzol als Eluationsmittel verbleibt im oberen Teil der Säule eine nicht weiter eluierbare blaßgrüne Zone, während das Eluat hellgelb gefärbt ist. Das in sehr geringen Mengen anfallende grüne Nebenprodukt wird zunächst nicht näher charakterisiert. Auf Grund weiterer Untersuchungen [vgl. Gl. (2) und Gl. (4)] kann geschlossen werden, daß es sich hierbei um $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ handelt.

Das hellgelbe Eluat wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt und der Rückstand bei 50°C in Petroläther gelöst. Beim Abkühlen kristallisieren aus der klaren Lösung hellgelbe Nadeln, die sich anhand der analytischen Daten, des Schmelzpunktes, des Molekular-

gewichtetes und der IR-Spektren als identisch mit dem bereits beschriebenen Komplex $R_2PCH_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_3$ (2c) erweisen.

Das verhältnismäßig starre Neopentangerüst des Phosphinliganden bietet offenbar maximal drei Tetracarbonylleisengruppen Platz. Ganz ähnliche Verhältnisse fanden kürzlich R. B. King und R. H. Reimann ⁴⁰⁾ bei der Reaktion des maximal dreizählig fungierenden Phosphorliganden 3 mit $Fe_2(CO)_9$. Auch hier können nur zwei der drei Phosphordonoratoren mit Tetracarbonylleiseneinheiten entsprechend 4 koordinieren. Vermutlich sind sterische Gründe dafür



maßgebend, daß hier Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan eine viermal einzählige Funktion nicht erreicht. Gegenüber sterisch weniger aufwendigen Reaktionspartnern wie z.B. $AuCN$ wirkt nämlich $C(CH_2PR_2)_4$ viermal einzählige und bildet Komplexe vom Typ $C(CH_2PR_2AuCN)_4$ ⁴¹⁾.

Da bei der Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$ mit $Fe_2(CO)_9$ im Molverhältnis 1 : 4 lediglich der trimetallische Komplex 2c entsteht, enthält das Reaktionsgemisch noch unumgesetztes $Fe_2(CO)_9$

40) R. B. King und R. H. Reimann, Inorg. Chem. 15, 184 (1976).

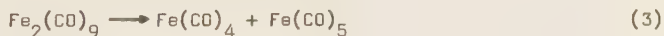
41) K. Hirn, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1971.

[vgl. Gl. (1)]. Es wird vermutet, daß die Grünfärbung der Lösung durch die Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ verursacht wird, das durch Zersetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gemäß Gl. (2) entsteht ^{42,43}. Daher be-



handelt man $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ohne den Phosphinliganden in einem Einschlußrohr mit Benzol unter den gleichen Bedingungen wie bei Gl. (1) angegeben. Man erhält nach ca. 3 Tagen eine dunkelgrüne $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Lösung. Das nach Gl. (2) zu erwartende $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird quantitativ gefunden.

Ist das Molverhältnis $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4 \leq 3 : 1$, so kann zu keinem Zeitpunkt die Bildung des grünen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ beobachtet werden. Dies läßt schließen, daß zuerst sämtliche verfügbaren P-Donatoren des tetratertiären Phosphinliganden mit $\text{Fe}(\text{CO})_4$ koordinieren. Die Tetracarbonylisen-Gruppen entstehen, wie in Gl. (1) und anderswo ^{7,44,45} gezeigt werden konnte, bei der Aufspaltung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nach Gl. (3).



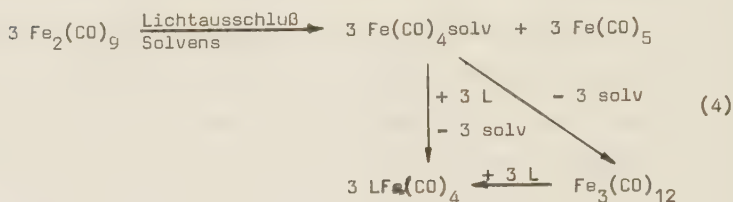
42) J. Dewar und H. D. Jones, Proc. Roy. Soc. London A 76, 558 (1905).

43) H. G. Cutforth und P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2414 (1943).

44) E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster und H. D. Murdoch, Helv. Chim. Acta 46, 288 (1963).

45) F. W. Grevels, D. Schulz und E. Koerner von Gustorf, J. Organometal. Chem. 91, 341 (1975).

Vermutlich liegt das intermediär gebildete, äußerst reaktive $\text{Fe}(\text{CO})_4$ als Solvenskomplex $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{solv}$ vor, wie kürzlich von F. A. Cotton und J. M. Troup⁴⁶⁾ mit THF als Lösungsmittel postuliert wurde. Bei Anwesenheit eines Liganden L wird das Lösungsmittel sofort unter Bildung von $\text{LFe}(\text{CO})_4$ verdrängt. Erst wenn kein freier Donor mehr vorhanden ist oder wenn aus sterischen Gründen ein Angriff des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ nicht mehr erfolgt, können Tetracarbonyleisen-Gruppen auch mit sich selbst unter Trimerisierung zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ reagieren. Für die ablaufenden Reaktionen kann folgendes Schema angegeben werden:

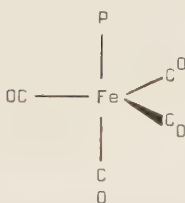


Das gleichzeitig entstehende $\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagiert bei den in Gl. (1) angegebenen Reaktionsbedingungen (Lichtausschluß, Raumtemperatur) nicht mit $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$; es läßt sich daher quantitativ aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren.

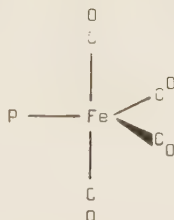
46) F. A. Cotton und J. M. Troup, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3438 (1974).

2. IR-Spektren

Für die $(P)Fe(CO)_4$ -Koordinationspolyeder der Komplexe $(R_2PCH_2)_{4-n}[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_n$ ($n = 1-3$) ist eine trigonal-bipyramidale Struktur zu erwarten^{47,48}. Koordiniert der Phosphor das Eisen in axialer Position [Abb. 1 (A)], so besitzt die $(P)Fe(CO)_4$ -Gruppe eine C_{3v} -Punktsymmetrie. Dementsprechend sind drei $\nu(CO)$ -



(A) axiale Substitution



(B) äquatoriale Substitution

Abb. 1: Strukturmöglichkeiten bei Koordinationspolyedern vom Typ $(P)Fe(CO)_4$

Banden ($2 A_1 + E$) zu erwarten. Bei einer äquatorialen Substitution [Abb. 1 (B)] weist hingegen das $(P)Fe(CO)_4$ -Koordinationspolyeder eine C_{2v} -Symmetrie auf. Das bedeutet, daß insgesamt 4 infrarotaktive $\nu(CO)$ -Banden ($2 A_1 + B_1 + B_2$) auftreten sollten. Da die $\nu(CO)$ -Schwingung der Rasse E bei axial substituierten

47) M. Bigorgne, J. Organometal. Chem. 24, 211 (1970).

48) H. Haas und R. K. Sheline, J. Chem. Phys. 47, 2996 (1967).

$\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivaten (A) infolge Symmetrieeinminderung (sperriger Ligand) nach C_s aufspalten kann ($E \rightarrow A' + A''$), ist es schwierig, allein aus der Anzahl der Banden auf eine axiale [Abb. 1, (A)] oder äquatoriale [Abb. 1, (B)] Substitution zu schließen⁴⁹⁻⁵¹. Eine deutlichere Unterscheidung ist jedoch, wie später noch gezeigt wird, auf Grund der Intensitätsverhältnisse und der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden möglich⁵²).

Für einige Komplexe, wie z. B. $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁵³, $(\text{OC})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_2\text{-P}(\text{CH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁵⁴ und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ ⁵¹ konnte durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, daß die Phosphinliganden immer axiale Positionen in den trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyedern besetzen. In den IR-Spektren zeigen diese Komplexe im allgemeinen drei bis vier $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 1).

49) H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber. 103, 2350 (1970).

50) H. Schumann, L. Rösch, H. J. Kroth, H. Neumann und B. Neudert, Chem. Ber. 108, 2487 (1975).

51) J. Picard, L. Rösch und H. Schumann, J. Organometal. Chem. 107, 241 (1976).

52) D. J. Darensbourg, H. H. Nelson III und C. L. Hyde, Inorg. Chem. 13, 2135 (1974).

53) B. T. Kilbourn, U. A. Raeburn und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A, 1969, 1906.

54) J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Queston und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. (A) 1968, 622.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Banden (cm^{-1}) von Komplexen mit $(\text{P})\text{Fe}(\text{CO})_4$ -
Gruppierung.

$\text{HPR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁵⁵⁾	$(\text{OC})_4\text{FePR}_2'-\text{PR}_2'\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁵⁶⁾	$(\text{R}'_3\text{C})_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ ⁵⁰⁾
2056 st	2049 st	2045 st
1984 s	1982 s-m	1963 st
1953 st	1947 sst, br	1924 sst
1946 st		

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach,
ss = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter.

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$.

Im Gegensatz zu diesen Phosphin $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen enthalten entsprechende olefin $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivate den Olefin-Liganden immer in äquatorialer Position. Dies konnte durch eine Reihe von Röntgenstrukturanalysen kürzlich bewiesen werden ⁵⁷⁻⁵⁹). Die IR-Spektren der olefin $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivate zeigen immer vier sehr intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 2), die gegenüber denen der Phosphinkomplexe nach

55) J. G. Smith und D. T. Thomson, J. Chem. Soc.(A) 1967, 1694.

56) J. Chatt und D. A. Thornton, J. Chem. Soc.(A) 1964, 1005.

57) U. Behrens, J. Organometal. Chem. 107, 103 (1976).

58) F. A. Cotton und P. Lahuerta, Inorg. Chem. 14, 116 (1975).

59) C. Pedone und A. Sirigu, Inorg. Chem. 7, 2614 (1968).

höheren Wellenzahlen verschoben sind ^{44,58,60}).

Tab. 2. $\nu(\text{CO})$ -Banden von Olefin $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen in cm^{-1} .

Diphenylfulven $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁶⁰⁾	Acenaphthylen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁵⁸⁾	Fumarsäure $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁴⁴⁾
2088	2084 st	2120 sst
2075	2021 sst	2056 Sch
2004	2009 sst	2045 sst
1965	1984 sst	2011 sst

Abkürzungen wie in Tab. 1.

Da die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der hier untersuchten Tetracarbonyl-eisenkomplexe 2a-c (Tab. 3 und 4) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich gut mit den

Tab. 3. Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Banden von Komplexen mit $\text{PFe}(\text{CO})_4$ -Grup-pierungen mit einem Olefin $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex in cm^{-1} ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

Komplex	Lit.	$\nu(\text{CO})$	Phase
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	die-	2055 m-st 1977 m 1943 st 1935 Sch	CH_2Cl_2
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$	se	2058 m-st 1977 m 1944 st 1937 Sch	CH_2Cl_2
$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$	Ar-	2052 m-st 1978 m 1941 st,br	CH_2Cl_2
$\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$	beit	9 2047 m 1975 m 1936 st 1930 Sch	CHCl_3
$[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$	9	2057 m 1977 m 1938 st 1933 Sch	CHCl_3
$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	9	2052 m 1978 m 1943 st 1937 st	CHCl_3
$(\text{CH}_2=\text{CHCOOH})\text{Fe}(\text{CO})_4$	52	2102 m 2037 st 2024 sst 2004 sst	Hexan

Abkürzungen wie in Tab. 1.

60) E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. 95, 1186 (1961).

Schwingungsspektren der durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Verbindungen (Tab. 1) übereinstimmen, kann für die $(P)Fe(CO)_4$ -Koordinationspolyeder ebenfalls eine C_{3v} -Symmetrie mit den P-Donatoren in axialen Positionen angenommen werden [Abb. 1 (A)]. Die analogen Komplexe $R_2PCH_2PR_2Fe(CO)_4$ und $R_2P(CH_2)_xPR_2[Fe(CO)_4]_2$ ($x = 1-3$; $R = C_6H_5$), bei denen ebenfalls eine axiale Position des Phosphordonors beschrieben wird⁹⁾, zeigen im Bereich der $\nu(CO)$ -Absorptionen nahezu identische Spektren zu den Komplexen $(R_2PCH_2)_{4-n}C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_n$ (Tab. 3). Diese Absorptionen unterscheiden sich sehr deutlich von dem ebenfalls in Tab. 3 zum Vergleich aufgeführten äquatorial substituierten Olefinkomplex $(CH_2=CHCOOH)Fe(CO)_4$ ⁵²⁾. Weiterhin beobachtet man im $\nu(CO)$ - und $\delta(FeCO)$ -Bereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren der Komplexe des Typs $LFe(CO)_4$ [$L = P(CH_3)_3$, $As(CH_3)_3$]⁴⁷⁾.

Tab. 4. Charakteristische IR-Absorptionen von $(R_2PClH)_2C[CH_2PH_2Fe(CO)]_4$ (R = C_6H_5 ; n = 1-3) in cm^{-1} .

Verbindung:		n = 1		n = 2		n = 3	
Phase:		fest ^x	CH ₂ Cl ₂	fest ^x	CH ₂ Cl ₂	fest ^x	CH ₂ Cl ₂
$\nu(CO)^{xx}$	A ₁ äq	2053 st	2055 m-st	2052 m-st	2058 m-st	2058 st	2052 m-st
	A ₁ ax	1973 m-st	1977 m	1975 m-st	1977 m	1979 m-st	1978 m
	E	1942 sst 1930 Sch	1943 st 1935 Sch	1933 sst, br	1944 st 1937 Sch	1948 1934 sst, br 1919	1941 st, br
$\delta(FeCO)^{xx}$	A ₁				630 Sch	630 Sch	630 Sch
$\delta(FeCO)$	E	624 st	626 m	628 sst	626 st	628 st	624 m-st
$\alpha(CCC)$		618 Sch		620 Sch			619 Sch
$\delta(FeCO)$	E	530 s-m		532 m-st	528 s	546 m, br	530 s-m

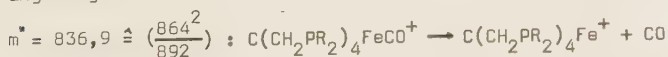
Abkürzungen wie in Tab. 1; x: oberhalb 700 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert;

xx: Zuordnung nach Zitat 47).

3. Diskussion der Massenspektren

Wegen der hohen Massen der Komplexe $(R_2PCH_2)_{4-n}C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_n$ ist lediglich für $n = 1$ ein Molekülion bei m/e 976 (bezogen auf ^{56}Fe) erhältlich. Für $n = 2$ ist das Fragmention mit der höchsten Masse ($M^+ - 2 CO$) bei m/e 1088 zu beobachten. Da die Masse von zwei CO-Molekülen (2×28) der Masse eines Fe-Atoms (56) entspricht, ist die Deutung der Massenspektren schwierig. Das gilt insbesondere für $n = 2$ und 3, denn auf Grund ähnlicher Isotopenmuster können bei geringen Intensitäten in den oberen Massenbereichen diese beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden. Bei dem Komplex $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ ist überraschend, daß bei einer Temperatur von $220^\circ C$ im Direkteinlaß zwar das Molekülion bei m/e 976 angezeigt wird, nicht dagegen das nächste, durch CO-Abspaltung zu erwartende Fragmention $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3^+$. Dagegen wird das um zwei CO-Moleküle ärmere Bruchstück $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2^+$ mit der fünffachen Intensität des Molekülpeaks registriert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die CO-Abspaltung dennoch über einen Tricarbonylisen-Komplex als Zwischenstufe erfolgt; jedoch ist der Nachweis des bei niederen Temperaturen zu erwartenden $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3^+$ infolge der unter diesen Bedingungen zu geringen Intensität nicht möglich.

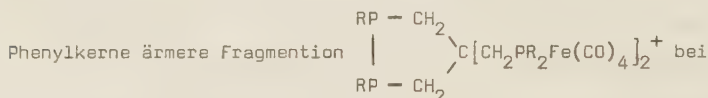
Durch Abspaltung eines CO-Moleküls gelangt man von $C(CH_2PR_2)_4FeCO^+$ (m/e 892) zum intensitätsstärksten Fragmention $C(CH_2PR_2)_4Fe^+$ (m/e 864). Dieser Vorgang wird durch einen metastabilen Übergang angezeigt:



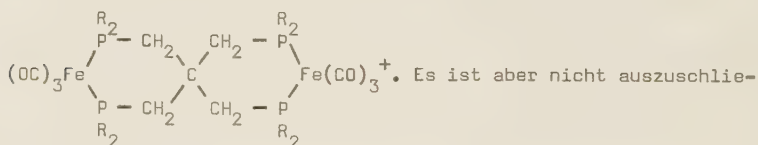
Das Tochterion $C(CH_2PR_2)_4Fe^+$ wird ferner als doppelt geladenes Fragmention bei m/e 432 registriert.

Mit Ausnahme des Molekülions $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4^+$ sind sämtliche eisenhaltigen Fragmentionen dieses Komplexes auch im Massenspektrum des später zu besprechenden $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ zu finden (Tab. 12). Das ebenfalls später angegebene Fragmentierungsschema kann somit auch für den Tetracarbonyleisen-Komplex $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ Anwendung finden. Eisenfreie Fragmentionen werden nicht ausführlicher diskutiert, da sie weitgehend identisch zu den schon früher beschriebenen Zerfallsprodukten des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans sind ⁶¹⁾.

Zwar kann für das Molekülion $(R_2PCH_2)_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_2^+$ kein Signal im Massenspektrum erhalten werden, jedoch zeigt das um zwei



m/e 990 das Vorhandensein von zwei Tetracarbonyleisen-Einheiten an. Das Fragmention mit der größten Masse tritt bei m/e 1088 auf, was einer Abspaltung von zwei CO-Molekülen gegenüber dem Molekülion entspricht; folgende Struktur ist zu diskutieren:



daß eine einfach koordinierte Tetracarbonyleisen-Gruppe neben einer dreifach koordinierten Dicarbonyleisen-Gruppe im selben Molekül auftritt. Im vergleichbaren Massenspektrum des Komplexes $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ kann nämlich keine Tricarbonyleisen-Gruppe, wohl aber mit großer Intensität das Fragmention der Dicarbonyleisen-Stufe gefunden werden (vgl. Tab. 5).

61) M. Thierling, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1973.

Tab. 5 Massenspektrum von $[(C_6H_5)_2PCH_2]_3CCH_2P(C_6H_5)_2Fe(CO)_4$

(Direkteinlaß 220 °C, Quellentemperatur ~250 °C; bei eisenhaltigen Fragmentationen bezieht sich m/e auf ^{56}Fe ; R = C_6H_5).

Ion	m/e	rel. Intensität
$C(CH_2PR_2)_4Fe(CO)_4^+$	976	5
$C(CH_2PR_2)_4Fe(CO)_2^+$	920	23
$C(CH_2PR_2)_4FeCO^+$	892	8
$C(CH_2PR_2)_4Fe^+$	864	36
$C(CH_2PR_2)_4^+$	808	15
$RPCH_2C(CH_2PR_2)_3^+$	731	100
$CH_2C(CH_2PR_2)_3Fe^+$	679	8
$CH_2C(CH_2PR_2)_3^+$	623	25
$C(CH_2PR_2)_3^+$	609	5
$C_{35}H_{33}P_3Fe^+$	602	14
$C_{35}H_{33}P_4^+$	577	6
$C_{35}H_{33}P_3^+$	546	36
$RPCH_2C(CH_2PR_2)_2^+$	532	25
$C(CH_2PR)_4^+$	500	3
$CH_2C(CH_2PR_2)_2Fe^+$	480	22
$C_{29}H_{28}P_3^+$	469	91
$(RPCH_2)_2CCH_2PR_2^+$	455	15
$(CH_2)_2C(CH_2PR_2)_2^+$	438	12
$CH_2C(CH_2PR_2)_2^+$	424	17
$C_{23}H_{23}P_2^+$	361	26
$C_{22}H_{21}P_2^+$	347	68
$C_{16}H_{16}FeP_2^+$	326	45

Tab. 6. Massenspektrum von $[(C_6H_5)_2PCH_2]_2C[CH_2P(C_6H_5)_2Fe(CO)_4]_2$
(Direkteinlaß 300 °C, Quelltemperatur 250 °C; bei eisen-
haltigen Fragmentionen bezieht sich m/e auf ^{56}Fe ; R = C_6H_5).

Ion	m/e	rel. Intensität
$C(CH_2PR_2)_4Fe_2(CO)_6^+$	1088	0,4
$C(CH_2PR_2)_4Fe_2(CO)_5^+$	1060	0,4
$C(CH_2PR_2)_4Fe_2(CO)_4^+$	1032	0,5
$C(CH_2PR_2)_4Fe_2(CO)_3^+$	1004	1
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe_2(CO)_8^+$	990	2
$C(CH_2PR_2)_4Fe_2(CO)_2^+$	976 ^x	5
bzw. $C(CH_2PR_2)_4Fe(CO)_4^+$		
$C(CH_2PR_2)_4Fe_2CO^+$	948	3
bzw. $C(CH_2PR_2)_4Fe(CO)_3^+$		
$C(CH_2PR_2)_4Fe_2^+$	920 ^x	21
bzw. $C(CH_2PR_2)_4Fe(CO)_2^+$		
$C(CH_2PR_2)_4FeCO^+$	892 ^x	5
$C(CH_2PR_2)_4Fe^+$	864 ^x	100
$RPCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2^+$	843	2
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_4^+$	822	1
$C(CH_2PR_2)_4^+$	808 ^x	2
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3^+$	794	1
$RPCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe^+$	787	3
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_2^+$	766	5
$C_{47}H_{43}FeP_3^+$	756	2
$C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_3^+$	749	3
$CH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2^+$	735	3

Fortsetzung von Tab. 6

Ion	m/e	rel. Intensität
$\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3^+$	731 ^x	91
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	721	0,5
$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR})_3\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	717	0,7
$(\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}^+$	710	3
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}^+$	679 ^x	35
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}^+$	665	1
$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{P}_3\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	658	2
$(\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR})_2\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	640	1
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3^+$	623 ^x	14
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3^+$	609 ^x	2
$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{FeP}_3^+$	602 ^x	15
$(\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)^+$	577 ^x	5
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3^+$	550	35
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_2^+$	522	1
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR})_4^+$	500 ^x	2
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{FeCO}^+$	494	7
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}^+$	480 ^x	41
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4\text{Fe}^{++}$	432	8
$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{P}_3\text{Fe}(\text{CO})_2^{++}$	329	20

x: Diese Peaks sind auch im Massenspektrum von

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Fe}(\text{CO})_4$ enthalten (Tab. 5).

4. Diskussion der ^{31}P -NMR-Spektren

Die Bildung eines Metallkomplexes mit einem Phosphinliganden verursacht stets eine Verschiebung der Phosphor- ^{31}P -kernresonanz σ_{Ligand} zu einem neuen Wert σ_{koord} . In den meisten Fällen ist σ_{koord} negativer als σ_{Ligand} , wie an einer großen Anzahl von Nickelkomplexen gezeigt werden konnte⁶²⁾. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Ausbildung einer Donorbindung vom Phosphor zum Metall eine Abnahme der Elektronendichte am Phosphoratom und somit eine Entschirmung des Phosphorkerns bewirkt.

Durch eine derartige Verschiebung läßt sich bei den hier vorliegenden Mono-, Bis- und Tris(tetracarbonyleisen)-Komplexen $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_{4-n}\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4]_n$ ($n = 1-3$), in Zusammenhang mit den Intensitätsverhältnissen der Signale, die Anzahl der freien und der koordinierten Phosphoratom im Molekül bestimmen. Die Signale der nichtkoordinierten Phosphingruppen sind im protonenentkoppelten ^{31}P -Kernresonanzspektrum nur wenig gegenüber dem des freien Liganden bei ca. +30 ppm (bezogen auf 85% H_3PO_4 als Standard) verschoben. Die an $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen koordinierten Phosphingruppen geben Signale bei ca. -60 ppm. Die Intensitätsverhältnisse der Resonanzsignale des koordinierten zum nichtkoordinierten Phosphor (vgl. Tab. 7) entsprechen den erwarteten Werten. Für den monometallischen

62) W. Levason und C. A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem.

14, 173 (1972) und die dort zitierte Literatur.

Tab. 7. ^{31}P -NMR-Daten für $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_{4-n}\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})]_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$).

Verbindung	Lösungs- mittel	chemische Ver- schiebung a) δ (ppm)	Intensitäts- verhältnis $\text{P}_{\text{koord}}:\text{P}_{\text{frei}}$	Koordinations- verschiebung Δ (ppm) $\delta_{\text{koord}} - \delta_{\text{Ligand}}$	interne Koordina- tionsverschiebung c) Δ^* (ppm) $\delta_{\text{koord}} - \delta_{\text{frei}}$
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$		δ_{koord}	δ_{frei}		
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($\overline{2a}$)	C_6D_6	-55,7	+27,7 ^{b)}	1,0:3,5	-84,1
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})]_2$ ($\overline{2b}$)	CD_2Cl_2	-58,2	+30,8	1,1:1,0	-89,0
$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})]_3$ ($\overline{2c}$)	C_6D_6	-60,8	+31,2	3,4:1,0	-92,0

a) Ext. 85% H_3PO_4 als Standard. b) Dieser Wert wird als δ_{Ligand} bezeichnet. c) Sie bezieht sich auf die zwei Signale, die jeder Komplex des Typs $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_{4-n}\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})]_4$ für $n = 1, 2$ und 3 ergibt.

Komplex $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ findet man ein Intensitätsverhältnis von $P_{\text{koordiniert}} : P_{\text{frei}} = 1 : 3$, während der bimetalliche Komplex $(R_2PCH_2)_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_2$ zwei fast gleich starke Signale aufweist. Die drei koordinierten Phosphingruppen in $R_2PCH_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_3$ geben im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal mit etwa dreifacher Intensität im Vergleich zum nichtkoordinierten vierten Phosphoratom des tetratertiären Phosphins. Bemerkenswerterweise läßt sich feststellen, daß bei steigender Anzahl an $Fe(CO)_4$ -Gruppen im Komplex eine Verschiebung der Phosphorresonanzsignale für die koordinierten Phosphoratome nach niederem Feld und für die nichtkoordinierten Phosphoratome nach höherem Feld beobachtet wird (Tab. 7). Dadurch vergrößert sich auch die interne Koordinationsverschiebung Δ^* (chemische Verschiebung des koordinierten Phosphors minus chemische Verschiebung des freien Phosphors im selben Komplex). Sie beträgt für den Komplex mit einer Tetracarbonyl-eisen-Gruppe -84,1 ppm und für die Komplexe mit zwei bzw. drei $Fe(CO)_4$ -Einheiten -89,0 ppm bzw. -92,0 ppm. Besonders deutlich erkennt man diese Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum eines Gemisches aller drei Tetracarbonyleisen-Komplexe $(R_2PCH_2)_{4-n}C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_n$ ($n = 1-3$), das z. B. bei der Darstellung von $(R_2PCH_2)_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_2$ (Hauptprodukt) erhalten wird, wenn man auf eine chromatographische Reinigung verzichtet. Hier können im Bereich des koordinierten Phosphors bei tieferem Feld drei um jeweils ca. 2 ppm gegeneinander verschobene Signale beobachtet werden. In keinem Fall konnte in diesem Be-

reich ein viertes Signal gefunden werden, das auf die Bildung des tetrametallischen Komplexes $C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_4$ hindeuten könnte. Die unkoordinierten Phosphoratome werden ebenfalls durch drei, jeweils nach höherem Feld verschobene Signale angezeigt. Durch Bestimmung der Intensitätsverhältnisse und der Koordinationsverschiebung erhält man drei Signalpaare, die sich ihrer Lage und ihren Intensitätsverhältnissen nach den Mono-, Bis- und Tristetetracarbonyleisen-Komplexen 2a-c in Übereinstimmung mit Tab. 7 zuordnen lassen. Durch dieses Experiment kann ausgeschlossen werden, daß die geringe Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale lediglich zufälligen Ursachen zuzuschreiben ist.

Die gleiche Beobachtung konnte auch von M. L. Walker und J. L. Mills bei den Komplexen $P_4O_6[Fe(CO)_4]_n$ ($n = 1-4$) gemacht werden ⁶³⁾. Auch hier verschieben sich die ^{31}P -NMR-Signale des koordinierten Phosphors nach tieferem Feld mit steigender Anzahl an Tetracarbonyleisen-Gruppen am P_4O_6 , während die Signale der nichtkoordinierten Phosphoratome nach höherem Feld verschoben werden. Durch Variation des Molverhältnisses $Fe_2(CO)_9$ zum Phosphorliganden P_4O_6 kann anhand der Intensitätsverhältnisse und der jeweiligen chemischen Verschiebung eine eindeutige Zuordnung der Signale getroffen werden ⁶³⁾. Während bei Tetracarbonyleisen-Komplexen mit P_4O_6 als Liganden, Wechselwirkungen der Phosphorkerne über die Elektronen des verbrückenden Sauerstoffes erwogen werden können,

63) M. L. Walker und J. L. Mills, Inorg. Chem. 14, 2438 (1975).

ist bei Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan eine derartige Beeinflussung der Elektronendichte am Phosphor über das Neopentangerüst nicht wahrscheinlich. Hier muß vielmehr davon ausgegangen werden, daß sterische Effekte zwischen koordinierten und nichtkoordinierten Phosphingruppen die unterschiedliche Abschirmung am Phosphor bedingen. Die sterische Beeinflussung der Tetracarbonyleisen-Gruppen untereinander ist auch daran ersichtlich, daß, wie bereits erwähnt, nur maximal drei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen an Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan gebunden werden können.

II. Mono- und bimetalliche Tricarbonyleisen-Derivate des

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans

1. Der monometallische, monocyclische Tricarbonyleisen-

Komplex $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$

1.1 Darstellung aus $C(CH_2PR_2)_4$ und $Fe_2(CO)_9$

Werden bei der Synthese des monometallischen Komplexes $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ (2a) aus $Fe_2(CO)_9$ und $C(CH_2PR_2)_4$ (Molverhältnis 1 : 1) die in Gl. (1) angegebenen Reaktionsbedingungen nicht eingehalten, so kann bei Lichteinwirkung, Erwärmung oder Überlangen Reaktionszeiten eine geringe CO-Eliminierung festgestellt werden. Bei der säulenchromatographischen Reinigung des Reaktionsproduktes läßt sich stets in geringen Mengen ein durch IR-Spektren identifizierbarer Tricarbonyleisen-Komplex isolieren. Dieser kann, im Gegensatz zum Tetracarbonyleisen-Komplex, nur schlecht mit Benzol, gut dagegen mit CH_2Cl_2 von einer Al_2O_3 -Säule eluiert werden.

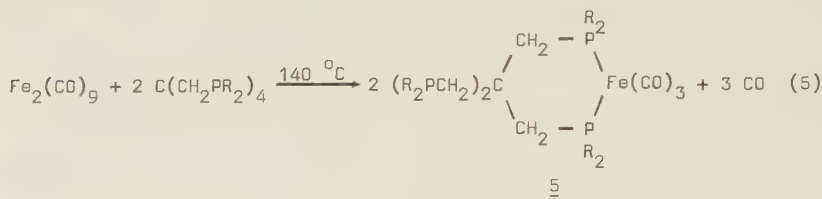
Die Bildung eines Tricarbonyleisen-Komplexes neben einem Tetracarbonyleisen-Komplex steht im Einklang mit den meisten in der Literatur beschriebenen Umsetzungen von P-Liganden mit $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ oder anderen "Tetracarbonyleisen-Quellen" ^{4,64}). Die einzelnen Arbeitskreise geben dafür zum Teil sehr unter-

64) J. Fischler, K. Hildenbrand und E. Koerner von Gustorf,

Angew. Chem. 87, 35 (1975) und die dort zit. Lit..

schiedliche Erklärungen ^{4,7,64-66}).

Zur Darstellung des monocyclischen Tricarbonylisen-Komplexes werden $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ im Molverhältnis 1 : 2 in Benzol im Einschlußrohr auf 140°C erhitzt [Gl. (5)]. Dabei werden, im Gegensatz zu Gl. (1), pro Mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ drei Mol CO eliminiert.



Bemerkenswerterweise entsteht kein $\text{Fe}(\text{CO})_5$, da dieses bei obigen Reaktionsbedingungen sich ebenfalls mit dem Liganden in direkter Reaktion zu dem monocyclischen Komplex 5 umsetzt. Daneben wird in geringen Mengen auch der spirocyclische Komplex $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ gebildet. Das hat zur Folge, daß entsprechende Mengen unumgesetzten Ligandens übrig bleiben. Da Spiran und Ligand, im Gegensatz zu 5, in Cyclohexan nur schwer löslich sind, ist eine Abtrennung des monocyclischen Komplexes 5 leicht möglich.

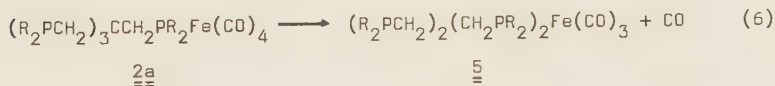
65) E. E. Siefert und R. J. Angelici, J. Organometal. Chem. 8, 374 (1967).

66) G. Cardaci, Inorg. Chem. 13, 368 (1974).

1.2 Darstellung durch Erhitzen von $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$
auf $140^\circ C$

Die Bildung des Tricarbonyleisen-Komplexes

$(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (5) läßt sich in zwei Schritten vollziehen. Wenn man den bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß aus $Fe_2(CO)_9$ und $C(CH_2PR_2)_4$ erhältlichen Tetracarbonyleisen-Komplex $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ (2a) [Gl. (1)] nach seiner Isolierung auf $140^\circ C$ erhitzt, wird unter CO-Eliminierung der Komplex 5 gebildet [Gl. (6)].



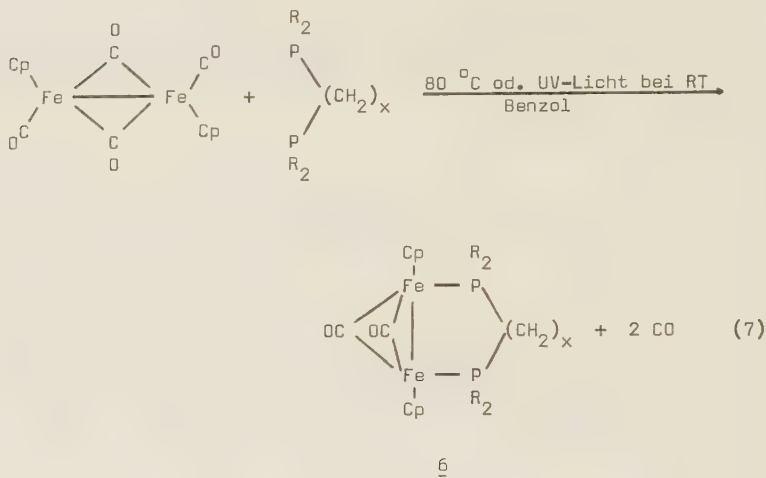
Dieser Komplex ist identisch mit der auf direktem Wege gemäß Gl. (5) dargestellten Verbindung 5.

1.3 Darstellung durch die Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$ mit
 $[\eta-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$

$(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (5) entsteht auch bei der Reaktion von $[\eta-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit $C(CH_2PR_2)_4$ bei $180^\circ C$ in Cyclohexan neben Ferrocen und dem später zu besprechenden Dicarboxyloxy-Komplex $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$.

Die Spaltung des dimeren Cyclopentadienyldicarbonyleisens in $Fe(CO)_3$ -Bruchstücke erscheint zunächst ungewöhnlich, da mit

anderen tetra-¹⁹⁾, tri-¹⁴⁾ und ditertiären⁶⁷⁾ Phosphinen bei Reaktionen in siedendem Benzol bzw. Toluol oder bei Raumtemperatur unter UV-Licht stets grüngefärbte Komplexe vom Typ 6 erhalten werden, bei denen der Ligand zweimal einzähnig fungiert. Gl. (7) zeigt die dabei ablaufende Reaktion am Beispiel ditertiärer Phosphine⁶⁷⁾.

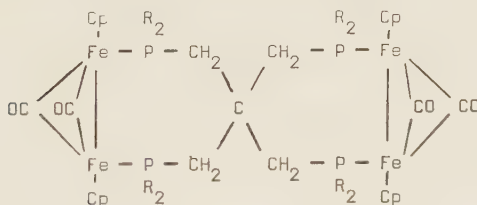


(R = C₆H₅; Cp = η-C₅H₅; x = 1-3)

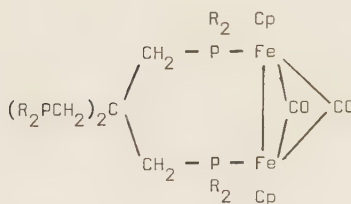
Es lag daher nahe, durch eine Reaktion des Tetrakis(di-phenylphosphinomethyl)methans mit [η-C₅H₅Fe(CO)₂]₂ im Molverhältnis 1 : 2 oder 1 : 1 die zu 6 analogen polymetallischen Komplexe 7 bzw. 8 darzustellen. Jedoch können weder in Benzol

67) R. J. Haines und A. L. duPreez, J. Organometal. Chem. 21, 181 (1970).

bei Raumtemperatur und UV-Licht, noch in siedendem Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol die oben angeführten 7 und 8 erhalten werden.



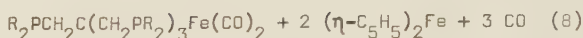
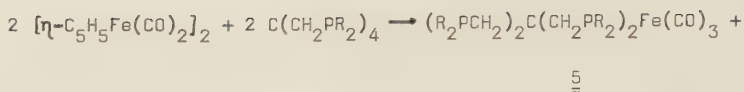
7



8

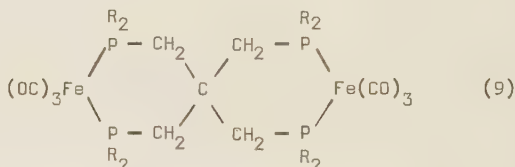
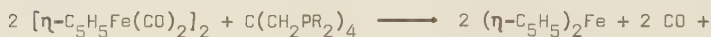
(R = C₆H₅; Cp = η-C₅H₅)

Bei der säulenchromatographischen Untersuchung der Reaktionsgemische kann in keinem Falle eine grüne Zone beobachtet werden, die auf das Vorhandensein eines zu 6 analogen Komplexes 7 bzw. 8 schließen läßt. Bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur auf 180 °C im Einschlußrohr tritt entsprechend Gl. (8) eine Spaltung des dimeren [η-C₅H₅Fe(CO)₂]₂ ein.



9

Da neben dem monocyclischen Tricarbonyleisen-Komplex 5 in einer Nebenreaktion [Gl. (9)] auch der Spiran 10 gebildet wer-



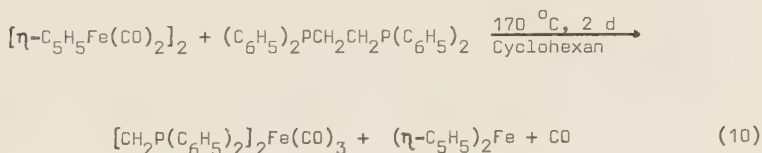
10

den kann, ist es vorteilhaft, mit einem Überschuß an $\text{C(CH}_2\text{PR}_2)_4$ zu arbeiten, da dann die Reaktion eindeutig entsprechend Gl. (8) abläuft. Das unumgesetzte Phosphin läßt sich leicht von 9 abtrennen, während das nach Gl. (9) bzw. (8) zu erwartende Reaktionsgemisch bestehend aus 9 und 10 aufgrund ähnlicher Lösungseigenschaften nicht trennbar ist.

Der nach Gl. (8) entstandene Tricarbonyleisen-Komplex 5 bleibt im Gegensatz zu 9 in Cyclohexan gelöst. Aus dem Filtrat von 9 läßt sich 5 durch Zugabe von Petroläther in Form

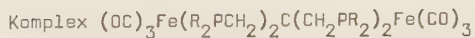
von gelben Kristallen ausfällen. Nach der Abtrennung von 5 bleibt das Filtrat immer noch gelb gefärbt. Diese Farbe stammt von dem in Petroläther löslichen Ferrocen, das in Form von sublimierbaren orangefarbenen Kristallen isoliert und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert wurde.

Ein zu Gl. (8) und (9) ähnliches Reaktionsverhalten des $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ konnte schon von H. Behrens und W. Aquila ¹²⁾ bei einem ditertiären Phosphin beobachtet werden:



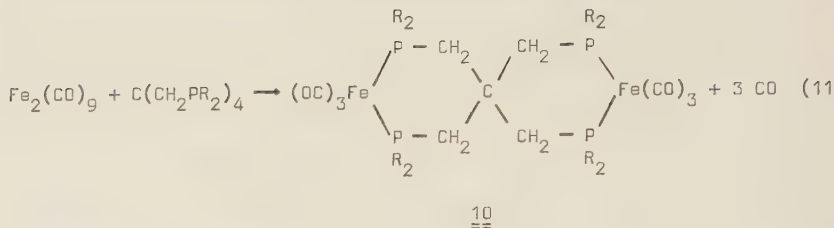
Auch mit Triphenylphosphin reagiert $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ unter CO-Abspaltung in analoger Weise zu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ und Ferrocen ⁶⁸⁾.

2. Der bimetalliche, spirocyclische Tricarbonyleisen-



Läßt man $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ im Molverhältnis 1 : 1 in Cyclohexan bei 150°C oder bei Raumtemperatur unter UV-Licht reagieren, so erhält man den spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplex 10 in Form gelber Kristalle [Gl. (11)]. Vergleicht man

68) B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. (A) 1956, 3030.



die Reaktion (11) mit Gl. (1), so erkennt man, daß $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ im Molverhältnis 1 : 1 je nach Reaktionsbedingung den monometallischen Tetracarbonyleisen-Komplex 2a oder den spirocyclo-
lischen Tricarbonyleisen-Komplex 10 bilden können.

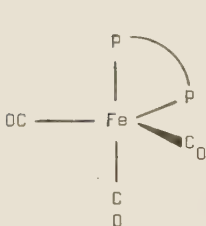
3. IR-Spektren der mono- und spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplexe

Die neben den Liganden-Banden auftretenden charakteristischen IR-Absorptionen der mono- und spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplexe sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 8 zusammengefaßt. Aus dieser Zusammenstellung ist klar ersichtlich, daß die nach unterschiedlichen Methoden dargestellten mono- und spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplexe jeweils untereinander identische Spektren liefern. Für den monocyclischen Komplex $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5) beobachtet man sowohl im Festzustand, als auch in Lösung 3 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen. Der spirocyclische Komplex $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (10) gibt dagegen Festkörper-IR-Spektren, die entsprechend dem Vorhandensein von 2 $\text{P}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ -

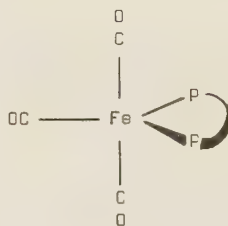
Tav. 8. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der mono- und spirocyclischen Tricarbonyl- π -Komplexe

	$(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (5)		$(OC)_3Fe(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (10)	
Darst.- Methode:	a)	b)	c)	d)
Phase:	fest ^x	CH_2Cl_2	KBr	fest ^x
$\nu(Cu)$	1985 st 1913 st 1883 sst	1988 sst 1918 st	1985 st 1910 st	fest ^x CH_2Cl_2
$\delta(FeCO)$	635 m-st	638 m-st	638 m-st	1993 m-st
$\delta(FeCO)$	629 m-st	630 mSch	630 m-st	1987 st
$\alpha(CCC)$	618 s-m	618 s	618 m	1928 st
$\delta(FeCO)$			605 m	1911 m-st
$\delta(FeCO)$				1890 st
				1875 st
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st
				1890 st
				1877 st
				1891 sst
				1889 st
				1916 st
				1919 st
				1989 sat
				1996 m-st
				1986 st
				1929 st
				1911 m-st

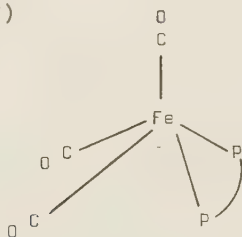
Koordinationspolyedern 6 $\nu(\text{CO})$ -Banden aufweisen. Die Lösungsmittelspektren dieser Verbindung zeigen jedoch ebenfalls nur 3 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen. Daraus kann gefolgert werden, daß die in dem spirocyclischen Komplex 10 enthaltenen zwei $\text{P}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen in Lösung weder bindings- noch massenmäßig noch symmetriebedingt miteinander koppeln, sondern sich so verhalten, als ob zwei isolierte Koordinationspolyeder vorliegen würden ³⁴). Aus dem Auftreten von jeweils 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden muß gefolgert werden, daß die $\text{P}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Koordinationspolyeder in den Verbindungen 5 und 10 entsprechend den Strukturen (A)-(C) (Abb. 2) eine C_s - oder C_{2v} -Symmetrie besitzen.



(A) C_s , 3 $\nu(\text{CO})$
($2\text{A}' + \text{A}''$)



(B) C_{2v} , 3 $\nu(\text{CO})$
($2\text{A}_1 + \text{B}_1$)



(C) C_s , 3 $\nu(\text{CO})$ ($2\text{A}' + \text{A}''$)

Abb. 2. Strukturmöglichkeiten von $(\text{P-P})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen bei trigonalbipyramidaler (A), (B) oder quadratisch-pyramidaler (C) Anordnung.

$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{diars}$ [diars = o-Phenylenbis(dimethylarsin)] und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) liefern im $\nu(\text{CO})$ -Bereich IR-Spektren (Tab. 9), die denen der vorliegenden mono- und spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplexe sehr ähnlich sind. Für $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{diars}$ konnte schon früher aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse ⁶⁹⁾ festgestellt werden, daß das $\text{As}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Koordinationspolyeder weitgehend einer trigonal-bipyramidalen Anordnung entspricht und der Arsenligand eine axiale und eine äquatoriale Position besetzt. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$ enthält nach einer kürzlich fertiggestellten Kristallstrukturuntersuchung ⁷⁰⁾ des Eisen in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Anordnung. Für die mono- und spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplexe 5 und 10 ist daher anzunehmen, daß sie die $\text{P}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Koordinationspolyeder ebenfalls in einer mehr oder minder verzerrten trigonal-bipyramidalen Anordnung enthalten. Da die Schwingungsspektren beider Komplexe weitgehend mit denen des $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{diars}$ identisch sind, wird der Struktur (A) (Abb. 2) der Vorzug gegeben. Dies erscheint auch experimentell gerechtfertigt, da z. B. der monocyclische Komplex $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5), ausgehend von $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2a), das den P-Liganden in axialer Position enthält, durch thermische Reaktion dargestellt werden kann [Gl. (6)]. Von 5 und 10 konnten keine Raman-Spektren erhalten werden, da sich die Substanzen im Laser-Licht

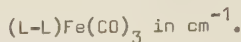
69) D. S. Brown und G. W. Bushnell, Acta Crystallogr. 22, 296 (1967).

70) F. A. Cotton, K. J. Hardcastle und G. A. Rusholme, J. Coord. Chem. 2, 217 (1973).

unter CO-Eliminierung zersetzen.

In Tab. 9 sind die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von verschiedenen Tricarbonyleisen-Komplexen mit mehrzähligen Phosphinen und Arsinen zusammen- und den vorliegenden neuen Verbindungen 5 und 10 gegenübergestellt.

Tab. 9. (CO) -Valenzschwingungen von Komplexen des Typs



(L-L)	Lit.	cm^{-1}	Lsgm.
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_4\text{C}^{\text{x}}$	diese	1988 sst 1918 st 1892 sst	CH_2Cl_2
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_4\text{C}^{\text{xx}}$	Arbeit	1989 sst 1919 st 1891 sst	CH_2Cl_2
diars	71	1982 sst 1908 m-st 1885 st	CH_2Cl_2
$\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$	9	1989 st 1919 m 1909 st	CHCl_3
$\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2$	11	1992 sst 1923 Sch 1901 sst	CHCl_3
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	71	1970 st 1896 m-st 1877 sst	CH_2Cl_2
$\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PR}_2$	71	1986 st 1914 m-st 1884 sst	CH_2Cl_2

Abkürzungen wie in Tab. 1.

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; diars = o-Phenylendis(dimethylarsin).

x) Mit einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert: $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5).

xx) Mit zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen koordiniert: $(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}-$
 $(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (10).

71) G. R. Langford, M. Akhtar, P. D. Ellis, A. G. MacDiarmid und J. D. Odom, Inorg. Chem. 14, 2937 (1975).

4. Bemerkungen zu den Massenspektren

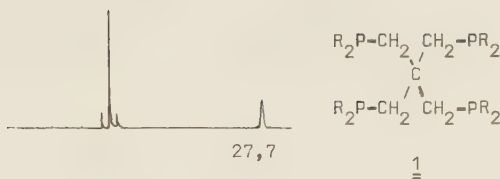
Von $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ und $(OC)_3Fe(R_2PCH_2)_2C-(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$, die beide nicht unzersetzt verdampfbar waren, konnten keine eindeutig interpretierbaren Massenspektren erhalten werden. Aufgrund der hohen Molekulargewichte (948 bzw. 1088) und der damit verbundenen geringen Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit der Verbindungen bei höheren Temperaturen (jeweils über $300^\circ C$ am Einlaß) ist die Auflösung und Intensität bei höheren Massen äußerst schlecht. Lediglich bei m/e 864 konnte mit einiger Sicherheit für beide Komplexe das Fragmention $C(CH_2PR_2)_4Fe^+$ gefunden werden.

5. ^{31}P -NMR-Spektren der mono- und spirocyclischen Tricarbonyl-eisen-Komplexe

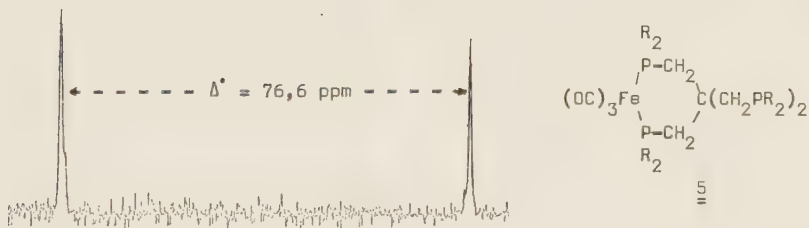
Der spirocyclische Komplex 10 zeigt im protonenentkoppelten ^{31}P -Kernresonanzspektrum (Abb. 3) nur ein scharfes Signal bei $-47,0$ ppm (in CD_2Cl_2 -Lösung mit 85% H_3PO_4 als ext. Standard). Erwartungsgemäß sind alle vier Phosphordonatoren des tetrateritiären Phosphins $C(CH_2PR_2)_4$ völlig gleichartig koordiniert. Bei dem monocyclischen Komplex 5 erhält man für die beiden koordinierten P-Donatoren eine nahezu identische chemische Verschiebung von $\sigma_{\text{koord}} = -47,6$ ppm (ebenfalls in CD_2Cl_2 -Lösung aufgenommen), während die beiden freien P-Donatoren durch ein fast gleich starkes Signal bei $+29,1$ ppm angezeigt wer-

den (Abb. 3). Zum Vergleich wurde in Abb. 3 das ^{31}P -NMR-Signal des freien Liganden 1 mitaufgenommen. Die vollständigen Daten, einschließlich Koordinationsverschiebung und interner Koordinationsverschiebung, finden sich in Tab. 10.

a)



b)



c)

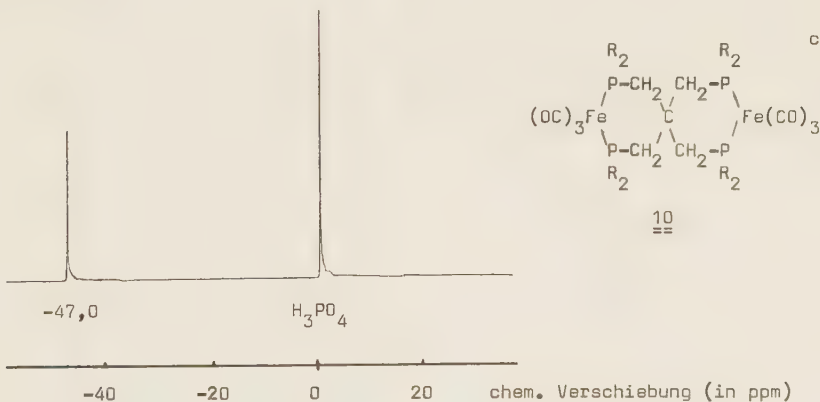


Abb. 3. ^{31}P -NMR-Spektren von $C(CH_2PR_2)_4$ und dessen Tricarbonylisen-Komplexen. a) In C_6D_6 -Lösung, Sweep-Breite (SW) = 2000 Hz.
b) In C_6D_6 -Lösung, ohne H_3PO_4 als ext. Standard; SW = 5000 Hz.
c) In CD_2Cl_2 -Lösung; SW = 5000 Hz.

Tab. 10. ^{31}P -NMR-Daten für die Tricarbonyl Eisen-Derivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans

Verbindung	Lösungs- mittel	chemische Ver- schiebung a) δ (ppm) $\delta_{\text{koord}} \delta_{\text{frei}}$	Intensitäts- verhältnis $\text{P}_{\text{koord}} : \text{P}_{\text{frei}}$	Koordinations- verschiebung Δ (ppm) $\delta_{\text{koord}} - \delta_{\text{Ligand}}$	interne Koor- dinationsver- schiebung d) Δ^* (ppm) $\delta_{\text{koord}} - \delta_{\text{frei}}$
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$	C_6D_6				
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5)	CD_2Cl_2	-47,6	1 : 0,7 ^{c)}	-75,3	-76,7
$(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (10)	CD_2Cl_2	-47,0		-74,7	

a) Ext. 85% H_3PO_4 als Standard. b) Dieser Wert wird als δ_{Ligand} bezeichnet. c) Messung ohne H_3PO_4 -Standard.

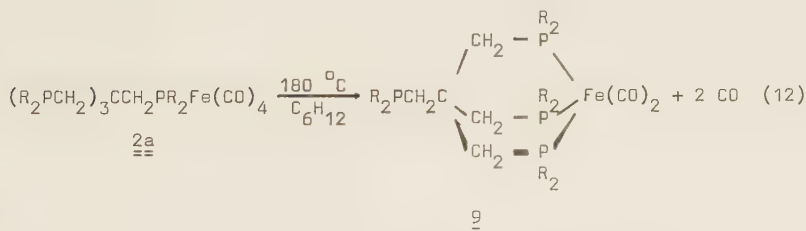
d) Sie bezieht sich auf die zwei Signale, die der Komplex $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ergibt.

III. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$, das monometallische, bicycli-
sche Dicarbylleisen-Derivat des Tetrakis(diphenylphos-
phinomethyl)methans

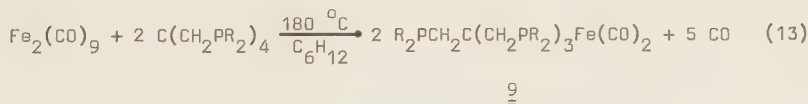
1. Präparative Ergebnisse

1.1 Darstellung durch Erhitzen von $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$
auf 180 °C

Erhitzt man $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ im Einschlußrohr
auf 180 °C, so erhält man unter CO-Eliminierung den schon vor-
her erwähnten bicyclischen Komplex 9.



Beim Versuch, 9 direkt aus $C(CH_2PR_2)_4$ und $Fe_2(CO)_9$,
ohne vorherige Isolierung von 2a darzustellen [Gl. (13)],



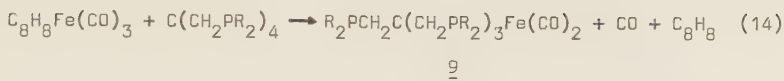
erhält man lediglich ein Gemisch, bestehend aus 9, dem ein-
gangs erwähnten spirocyclischen Komplex 10 [vgl. Gl. (11)] und

unumgesetztem Phosphinligand. Das Gemisch konnte chromatographisch ohne Zersetzung nicht gereinigt werden. Als besonders empfindlich erwies sich dabei 9. IR-spektroskopisch können die beiden Carbonyleisenkomplexe 9 und 10 im Gemisch anhand ihrer $\nu(\text{CO})$ -Banden identifiziert werden. Die für den spirocyclischen Komplex 10 zu erwartenden drei Absorptionen (vgl. Tab. 8 und Tab. 9), finden sich bei 1980, 1915 und 1890 cm^{-1} (KBr, PE - Mod. 137). Die beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des bicyclischen Dicarbonyleisen-Komplexes 9 liegen bei 1915 und 1850 cm^{-1} (KBr, PE - Mod. 137). Das Zusammenfallen zweier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1915 cm^{-1} folgt zweifellos aus der sehr starken Intensität dieser Bande. Da die Lösungseigenschaften der beiden Carbonyleisenkomplexe 9 und 10 weitgehend identisch sind, wurde auf eine Trennung verzichtet, zumal noch zwei weitere Methoden zur einwandfreien Darstellung von $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ (9) möglich sind.

1.2 Darstellung aus $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$

Als eine sehr bequeme Synthesemöglichkeit für 9 erwies sich die bereits von H. Behrens und H. Feilner¹⁵⁾ für den dreizähligen Phosphinliganden $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ beschriebene Umsetzung mit Cyclooctatetraen-tricarbonyleisen, $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$. Mit dem tetratertiären Phosphinliganden $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ reagiert $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ bei 180 °C in Cyclohexan unter CO-Abspaltung zu

9 entsprechend Gl. (14).



Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Reaktionsprodukt in orangeroten nadelförmigen Kristallen aus, die sich aufgrund der analytischen Daten, des IR-Spektrums, der ^{31}P -NMR-Messungen, des Schmelzpunktes und des Massenspektrums als identisch mit dem nach Gl. (12) dargestellten 9 erweisen.

1.3 Darstellung aus $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$

Wie bereits erwähnt, kann bei der Umsetzung des dimeren η -Cyclopentadienyl-Dicarbonyleisens, $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, mit dem tetratertiären Phosphin $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ neben $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5) auch der Dicarbonyleisen-Komplex 9 erhalten werden [Gl. (8)]. Während 5 in der Cyclohexanlösung bleibt, fällt 9 als gelber Niederschlag, zusammen mit unumgesetztem $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ aus. Mit Aceton läßt sich der Dicarbonyleisen-Komplex 9 leicht aus dem Reaktionsgemisch herauslösen, während $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ als farbloser Rückstand ungelöst bleibt.

2. IR-Spektrum

$R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (9) zeigt Festkörper-IR-Spektren, die im wesentlichen 2 Absorptionen bei ca. 1920 und 1850 cm^{-1} aufweisen (Tab. 11). Durch Kristalleffekte sind diese beiden Banden u. U. zusätzlich aufgespalten. In Lösung gibt 9 unabhängig davon, nach welcher Methode er dargestellt wurde, jeweils nur zwei $\nu(CO)$ -Banden. Diese besitzen nahezu gleiche Intensität. Daraus kann gefolgert werden, daß sich die beiden CO -Gruppen in *cis*-Position zueinander befinden. Grundsätzlich kämen für 9 die zwei in Abb. 4 wiedergegebenen Strukturmodelle (A) und (B) in Frage.

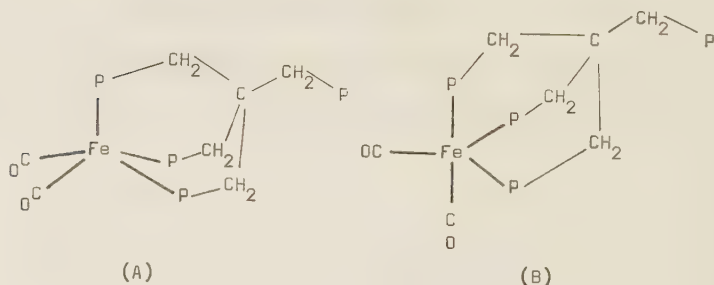


Abb. 4. Strukturmodelle für $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ ($R = C_6H_5$ wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Da es unwahrscheinlich ist, daß die Phosphoratome in (B) miteinander 90 und 120° Winkel bilden, dürfte die trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder für das Eisen kaum in Frage kommen. Zumindest ist zu erwarten, daß sie stark verzerrt wäre.

Tab. 11. Charakteristische IR-Absorptionen von $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (g) ($R = C_6H_5$) in cm^{-1} .

Darst. Methode:	a)		b)		c)
	fest ^x	CH_2Cl_2	fest ^x	CH_2Cl_2	
$\nu(CO)$	1920 st 1851 m-st 1835 m	1917 ssl 1850 m-st	1922 st 1852 m-st	1920 sst 1852 m-st	1918 st 1850 m-st
$\delta(FeCO)$	632 m		632 m	635 s-m	636 s-m
$\alpha(CCC)$	619 s-m		617 s-m	620 s	618 s
$\delta(FeCO)$	604 m-st		603 m-st	605 m	nicht
$\delta(FeCO)$	565 m		563 m	567 s-m	gemessen

Abkürzungen wie in Tab. 1; x: oberhalb 600 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 600 cm^{-1} in Nujol suspendiert.

a) Dargestellt aus $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ durch thermische Reaktion [Gl. (12)]. b) Dargestellt aus $C_6H_5Fe(CO)_3$ [Gl. (14)]. c) Dargestellt aus $[\eta-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ [Gl. (8)].

Wahrscheinlicher erscheint die Struktur (A) mit einer tetragonal-pyramidalen Anordnung der P- und CO-Donatoren um das Eisen. Zwischen einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Anordnung und einer tetragonal-pyramidalen Struktur der $P_3Fe(CO)_2$ -Koordinationspolyeder kann schwingungsspektroskopisch nicht unterschieden werden. Das später zu besprechende ^{31}P -NMR-Spektrum, das nur ein einziges Phosphorresonanzsignal für die koordinierten Phosphingruppen aufweist, könnte am besten mit der Struktur (A) in Einklang gebracht werden, wenn man davon ausgeht, daß die zwei CO-Gruppen die lokale C_{3v} -Symmetrie der FeP_3 -Gruppierung nicht stören. Eine in Lösung vorliegende nichtstarre Struktur des $P_3Fe(CO)_2$ -Koordinationspolyeders wäre ebenfalls denkbar.

3. Massenspektrum

Wie erwartet zeigt das Massenspektrum von $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (9) weitgehend dieselben Fragmentionen wie $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ (2a), das beim Erhitzen unter CO-Eliminierung sowohl im Massenspektrometer als auch präparativ [Gl. (12)] in den Dicarboxyleisen-Komplex übergeführt wird. Das Fragmentierungsschema von $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ gilt somit auch für den Tetracarboxyleisen-Komplex 2a, wenn man das Molekülion $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4^+$ nicht berücksichtigt. Zudem treten im Massenspektrum von 9 zwei eisenhaltige Fragmentionen bei m/e 766 und m/e 710 mit geringer Intensität

auf, die im vorher erwähnten Tetracarbonyleisen-Komplex 2a nicht registriert wurden. Diese beiden Ionen zeigen an, daß vor der Decarbonylierungsreaktion aus dem Molekül $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ zwei Phenylkerne abgespalten werden und erst danach sukzessive die beiden CO-Moleküle eliminiert werden. Ein ganz ähnliches Verhalten konnte schon bei dem bimetallischen Komplex $(R_2PCH_2)_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_2$ (2b) beobachtet werden (Tab. 6). Neben den CO- und Fe-haltigen Fragmentationen mit intaktem Phosphinliganden konnte auch dort eine Abspaltung von zwei Phenylgruppen vor einer CO-Eliminierung beobachtet werden. Durch das Auftreten von zahlreichen doppelt geladenen Teilchen werden verschiedene Fragmentationen zweimal angezeigt.

Die Massenspektren des nach unterschiedlichen Methoden dargestellten Komplexes 9 sind identisch. Als höchste Masse wird jeweils das Molekülion m/e 920 beobachtet. Die nachfolgenden Fragmentationen können dem in Abb. 5 angegebenen Fragmentierungsschema zugeordnet werden.

Tab. 12. Massenspektrum von $(C_6H_5)_2PCH_2C[CH_2P(C_6H_5)_2]_3Fe(CO)_2$ (9) x)
(Direkteinlaß 300 °C; bei eisenhaltigen Fragmentationen be-
zieht sich m/e auf ^{56}Fe ; R = C_6H_5).

Ion	m/e	rel. Intensität
$C(CH_2PR_2)_4Fe(CO)_2^+$	920	1
$C(CH_2PR_2)_4FeCO^+$	892	0,4
$C(CH_2PR_2)_4Fe^+$	864	6
$C(CH_2PR_2)_4^+$	808	1
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_2^+$	766	2
$RPCH_2C(CH_2PR_2)_3^+$	731	100
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe^+$	710	0,1
$CH_2C(CH_2PR_2)_3Fe^+$	679	0,2
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2^+$	654	0,5
$C(CH_2PR)_4Fe(CO)_3^+$	640	0,6
$CH_2C(CH_2PR_2)_3^+$	623	12
$C(CH_2PR_2)_3^+$	609	1
$C_{35}H_{33}FeP_3^+$	602	2
$C_{35}H_{33}P_4^+$	577	0,5
$C_{34}H_{31}FeP_2^+$	557	0,5
$C_{35}H_{33}P_3^+$	546	12
$C_{34}H_{29}P_3^+$	530	19
$C(CH_2PR)_4^+$	500	1
$CH_2C(CH_2PR_2)_2Fe^+$	480	4

x): Dargestellt aus $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ durch thermische
Reaktion [Gl. (12)].

Fortsetzung von Tab. 12.

Ion	m/e	rel. Intensität
$C_{29}H_{28}P_3^+$	469	70
$(RPCH_2)_2CCH_2PR_2^+$	455	3
$(CH_2)_2C(CH_2PR_2)_2^+$	438	1
$C(CH_2PR_2)_4Fe^{++}$	432	1
$CH_2C(CH_2PR_2)_2^+$	424	5
$C(CH_2PR_2)_4^{++}$	404	2
$C_{23}H_{23}P_2^+$	361	8
$C_{22}H_{21}P_2^+$	347	40
$CH_2C(CH_2PR_2)_3Fe^{++}$	339,5	1
$(RPCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2^{++}$	327	41
$CH_2C(CH_2PR_2)_3^{++}$	311,5	2
$C(CH_2PR_2)_3^{++}$	304,5	6
$C_{35}H_{33}P_3^{++}$	273	4
PR_3^+	262	8
$CH_2PR_2^+$	199	22
PR_2^+	185	33
$P(C_6H_4)_2^+$	183	58
PR^+	108	18
$P(C_6H_4)_2^{++}$	91,5	6
RH^+	78	6
R^+	77	6
Fe^+	56	1

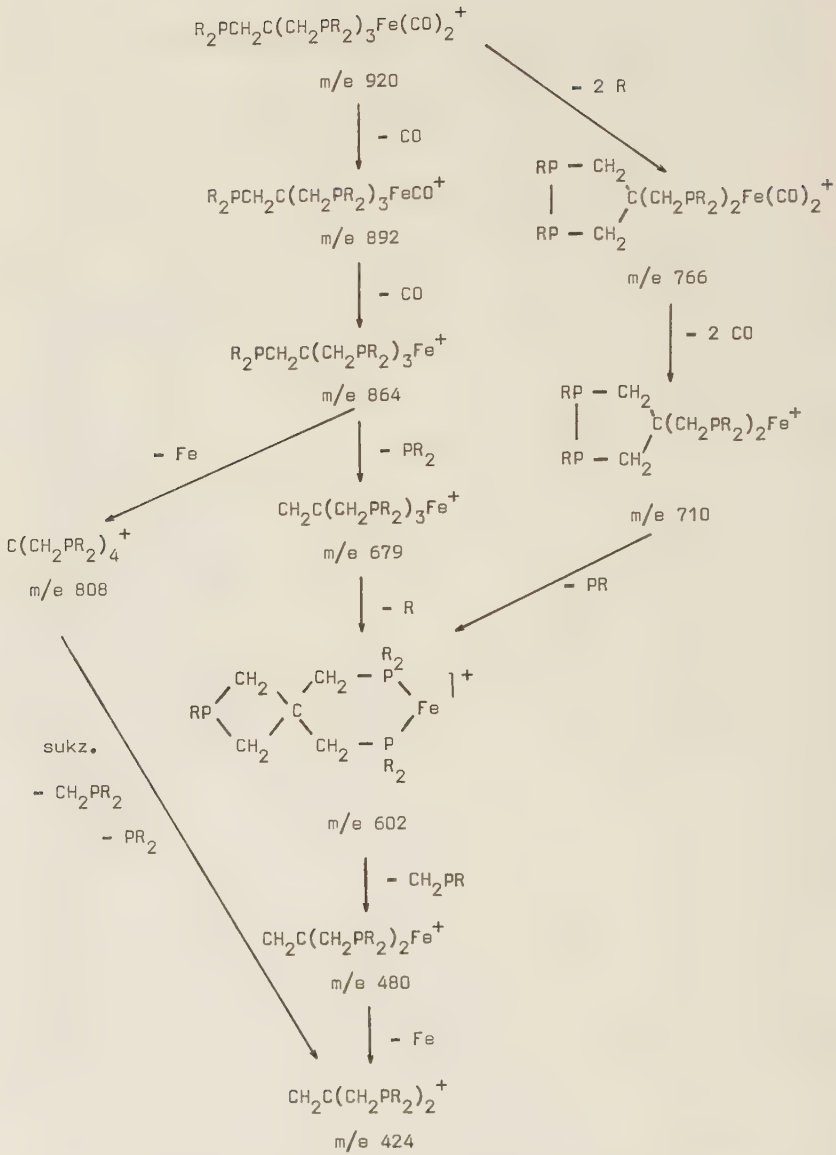


Abb. 5. Fragmentierungsschema von $(C_6H_5)_2PCH_2C[CH_2P(C_6H_5)_2]_3Fe(CO)_2$ bezogen auf ^{56}Fe ; ($R = C_6H_5$).

4. ^{31}P -NMR-Spektren des monometallischen $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$

in Vergleich mit den monometallischen Tri- und Tetracarbonyl-
eisen-Komplexen des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans

Bei $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ (9) sind drei Phosphingruppen des tetratertiären Phosphins $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ an Eisen koordiniert, während die vierte Phosphingruppe ungebunden bleibt. Das protonenentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum von 9 weist folglich für die drei koordinierten Phosphingruppen ein Signal bei $\delta_{\text{koord}} = -46,9$ ppm auf (85% H_3PO_4 als externer Standard), während die freie Phosphingruppe bei +27,7 ppm angezeigt wird. Das Intensitätsverhältnis beträgt ca. 3 : 1.

Vergleicht man die δ_{koord} Werte für die Komplexe $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{-CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2a), $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5) und $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ (9) (Tab. 13), so erkennt man, daß δ_{koord} von -55,7 ppm für 2a über -47,6 ppm für 5 bis auf -46,9 ppm für 9 ansteigt. Das bedeutet, daß die Elektronendichte am Phosphor geringfügig wieder zunimmt, möglicherweise dadurch verursacht, daß die in den Komplexen verbleibenden 3 und 2 CO-Gruppen nicht mehr allein d-Elektronen des Eisens aufnehmen.

Der große Unterschied in der chemischen Verschiebung δ_{koord} , der zwischen 2a ($\delta_{\text{koord}} = -55,7$ ppm) und dem monocyclischen 5 ($\delta_{\text{koord}} = -47,6$ ppm) auftritt, steht in Einklang mit Beobachtungen, die bei anderen Komplexen mit mehrzähligen P-Liganden beschrieben werden. Beim Übergang von einer einfach- zu einer zweifach koordinierenden chelatischen Funktionsweise äquivalenter Phosphordonororen kann bei vergleichbaren Komplexen eine Ver-

Tab. 13. ^{31}P -NMR-Daten für Tetra-, Tri- und Dicarbonylisenkomplexe des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans

Verbindung	Lösungs- mittel	chemische Ver- schiebung a) (ppm)	Intensitäts- verhältnis	Koordinations- verschiebung Δ (ppm)	interne Koordina- tionsverschiebung Δ^* (ppm)
		σ_{koord} σ_{frei}	$\text{P}_{\text{koord}}:\text{P}_{\text{frei}}$	$\sigma_{\text{koord}}-\sigma_{\text{Ligand}}$	$\sigma_{\text{koord}}-\sigma_{\text{frei}}$
$\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$	C_6D_6				
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ($\bar{2}\bar{a}$)	CD_2Cl_2	-55,7	1,0:3,5	-83,4	-84,1
$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ($\bar{5}$)	CD_2Cl_2	-47,6	1,0:0,7 ^c	-75,3	-76,7
$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ ($\bar{9}$)	CD_2Cl_2	-46,9	3,1:1,0 ^c	-74,6	-74,6

a) Standard: 85% H_3PO_4 . b) Dieser Wert wird als σ_{Ligand} bezeichnet. c) Die Bestimmung der Intensitäten erfolgte ohne 85% H_3PO_4 als externem Standard.

schiebung des ν_{koord} -Signals nach höherem Feld beobachtet werden ⁷²⁾. Lediglich fünfgliedrige Chelatsysteme bilden dabei eine Ausnahme ^{23,72-74)}.

5. Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Banden des Dicarboneisen-Komplexes $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ mit Tri- und Tetra-carboneisen-Komplexen

Die Tetra-, Tri- und Dicarboneisen-Komplexe $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2a), $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5) und $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$ (9) sind Derivate des Pentacarbonylseisens. Bei 2a, 5 und 9 sind eine, zwei bzw. drei CO-Gruppen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch die Phosphingruppen des tetrateritiären $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ ersetzt. Wie erwartet erkennt man mit steigendem Substitutionsgrad eine Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden nach niederen Wellenzahlen (Abb. 6).

72) P. E. Garrow, Inorg. Chem. 14, 1435 (1975).

73) S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman und J. P. Jesson, Inorg. Chem. 13, 1095 (1974).

74) R. B. King und J. C. Cloyd, Inorg. Chem. 14, 1550 (1975).

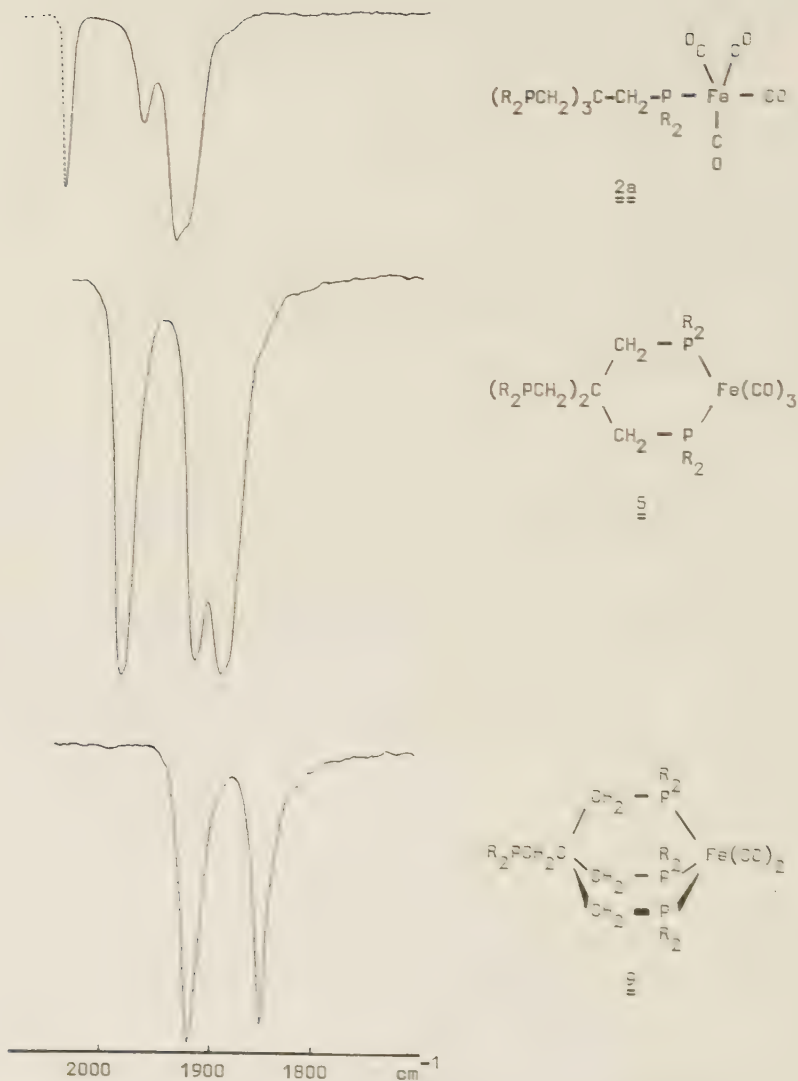
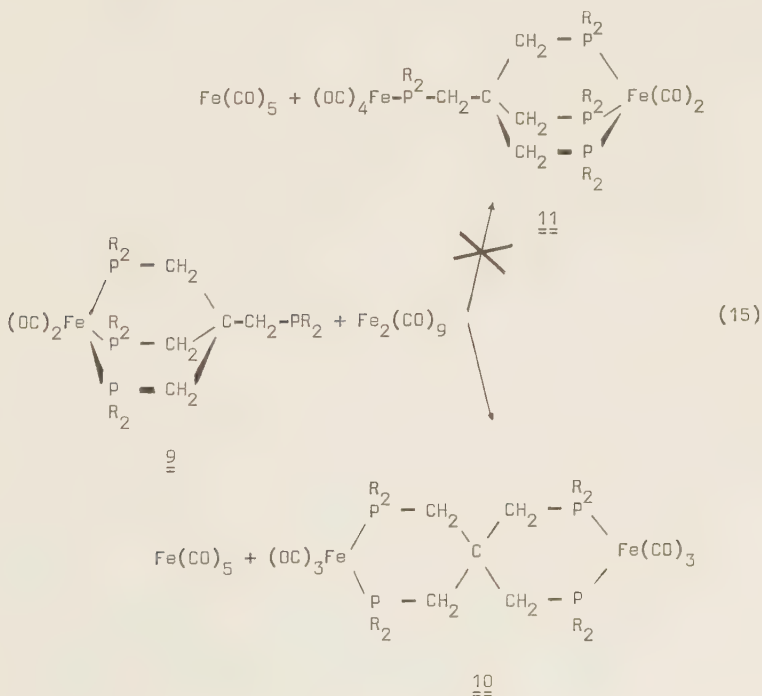


Abb. 6. (CO)-Valenzschwingungen der Tetra-, Tri- und Dicarbonyl-eisen-Komplexe des $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ (in CH_2Cl_2 gelöst).

IV Metallcarbonylkomplexe des Tetrakis(diphenylphosphino-
methyl)methans als Liganden

1. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ als Ligand gegenüber $Fe_2(CO)_9$

Bei einer dreifachkoordinierend-monometallischen Wirkungsweise des tetratertiären Phosphins $C(CH_2PR_2)_4$ im Komplex $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (9) bleibt ein P-Donor des Liganden unkoordiniert. Die noch freie Phosphingruppe in 9 sollte unter analogen Bedingungen wie in Gl. (1) dargestellt mit $Fe_2(CO)_9$ entsprechend Gl. (15) zu $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (11) reagieren:



Wie vorher beschrieben [vgl. Gl. (4) und Gl. (15)], kann auch hier nach ca. 10 Stunden das Ende der Reaktion an der Bildung des grünen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ erkannt werden. Mit Petroläther läßt sich aus der hellgrünen benzolischen Lösung 13 ausfällen; durch Umkristallisation erhält man das Reaktionsprodukt in Form fahlgelber Nadeln.

$(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ ist das erste Beispiel einer drei- und einzähnigen Wirkungsweise des $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ mit zwei unterschiedlichen Metallen im selben Molekül.

2.1 IR-Spektren von $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$

In Tabelle 14 sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden von $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{-Fe}(\text{CO})_4$ (2a) und $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (12) denen des neuen Komplexes $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (13) gegenübergestellt. Erwartungsgemäß kann das IR-Spektrum von 13 als eine Überlagerung der IR-Spektren von 2a und 12 aufgefaßt werden. Die im Festkörperspektrum von 12 zu beobachtende Bande bei 1831 cm^{-1} , wird nicht im Festkörperspektrum des Komplexes 13 festgestellt. Sie rührt eindeutig von einer Aufspaltung der E-Schwingung im kristallinen Zustand her. Dies folgt aus den Lösungsmittelspektren der drei Verbindungen, die klar beweisen, daß in 13 eine $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-}$ und eine $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-}$ Gruppe enthalten sind. Aus bereits früher dargelegten Gründen folgt, daß die $\text{PFe}(\text{CO})_4\text{-}$ Gruppe eine C_{3v} -Symmetrie besitzt und den Phosphinliganden in axialer Position der trigonalen Bipyramide enthält. Das

Tab. 14. $\nu(\text{CO})$ -Banden der Komplexe $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ und $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ in cm^{-1} .

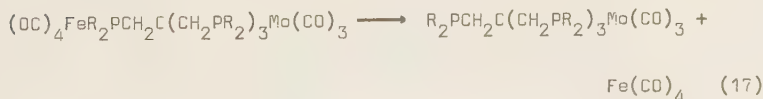
Verbindung:	$(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$	$(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$
KBr/fest	2053 st 1973 m-st 1942 sst 1930 Sch $\left. \begin{array}{l} \text{br} \\ \text{br} \end{array} \right\}$	1938 sst 1855 sst 1831 sst	2055 m-st 1970 st 1943 st Sch 1929 sst 1848 st $\left. \begin{array}{l} \text{br} \\ \text{br} \end{array} \right\}$
CH_2Cl_2 / flüssig	2055 m-st 1977 m 1943 st 1935 st Sch $\left. \begin{array}{l} \text{br} \\ \text{br} \end{array} \right\}$	1941 sst 1848 st	2052 m 1981 m 1942 sst 1930 st Sch 1850 st

Abkürzungen wie in Tab. 1.

oktaedrische $P_3Mo(CO)_3$ -Koordinationspolyeder besitzt ebenfalls eine C_{3v} -Symmetrie mit facialer Anordnung der CO-Liganden. Derentsprechend kann die für 13 angegebene Struktur [Gl. (16)] als absolut sicher angesehen werden.

2.2 Massenspektrum von $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$

Wegen der geringen Flüchtigkeit des $(OC)_4FePCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ (13) ist es notwendig, eine Temperatur von $300^\circ C$ im Direktteinlaß des Massenspektrometers zu wählen. Dabei zersetzt sich 13. Es ist demzufolge als Fragmentation mit der höchsten Masse lediglich des sehr stabile $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3^+$ -Ion sowie die daraus durch CO-Abspaltung erhältlichen Zerfallsprodukte aufzufinden. Dagegen können keine Bruchstücke registriert werden, die sowohl Mo als auch Fe enthalten. Ebenso fehlen Fragmentationen der Art $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_{4-x}^+$ ($x = 0-4$), die bei anderer Gelegenheit (vgl. Tab. 5) beobachtet werden konnten. Daraus kann man schließen, daß hier (bei $300^\circ C$) die $Fe(CO)_4$ -Gruppe vollständig aus dem Komplex $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ abgespalten wird, in Umkehrung der Bildungsreaktion:



2.3 ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$

Einen sehr eindeutigen Aufschluß über die Koordinationsverhältnisse bei $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (13) liefert das ^{31}P -NMR-Spektrum mit 85%iger H_3PO_4 als externem Standard. In Tabelle 15 sind die Meßwerte der beiden monometallischen Komplexe $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2a) und $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (12) den Daten von 13 gegenübergestellt.

2a zeigt erwartungsgemäß zwei Signale bei -55,7 ppm und +28,4 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 1 : 3. Sie können der koordinierten und den drei freien Phosphingruppen des Komplexes zugeordnet werden. Für $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden ebenfalls zwei Signale beobachtet und zwar bei -16,9 ppm und +27,9 ppm; ihr Intensitätsverhältnis ist 3 : 1. Dementsprechend ist das Signal bei tieferem Feld den drei koordinierten Phosphingruppen zuzuordnen, während das bei +27,9 ppm der freien CH_2PR_2 -Gruppe entspricht.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (Abb. 7) erhält man zwei Signale und zwar für die an Eisen koordinierte Phosphingruppe bei -57,0 ppm und für die an Molybdän gebundenen drei Phosphingruppen bei -17,7 ppm. Die Signale stehen im erwarteten Intensitätsverhältnis von 1 : 3.

Tab. 15. ^{31}P -NMR-Daten für $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ (1), $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (2a), $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (12) und $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (13)

Verbindung	Lösungs- mittel	chemische Verschiebung a)		Intensitäts- verhältnisse	Koordinations- verschiebung Δ (ppm)	interne Koordina- tionsverschiebung Δ^* (ppm)
		σ_{koord}	σ_{frei}			$\sigma_{\text{koord}} - \sigma_{\text{frei}}$
1	C_6D_6		+27,7 d)			
2a	CO_2Cl_2	-55,7	+28,4	1,0:3,5 b)	-83,4	-84,1
12	CO_2Cl_2	-16,9	+27,9	3,4:1,0 b)	-44,6	-44,8
13	CO_2Cl_2	-56,9 -17,7		1,0:2,9 c)	-84,6 (P-Fe) bzw. -45,4 (P-Mo)	

a) Ext. 85% H_3PO_4 als Standard. b) $\text{P}_{\text{koord}} : \text{P}_{\text{frei}}$ c) $\text{P-Fe} : \text{P-Mo}$ d) Dieser Wert wird als σ_{Ligand} bezeichnet.

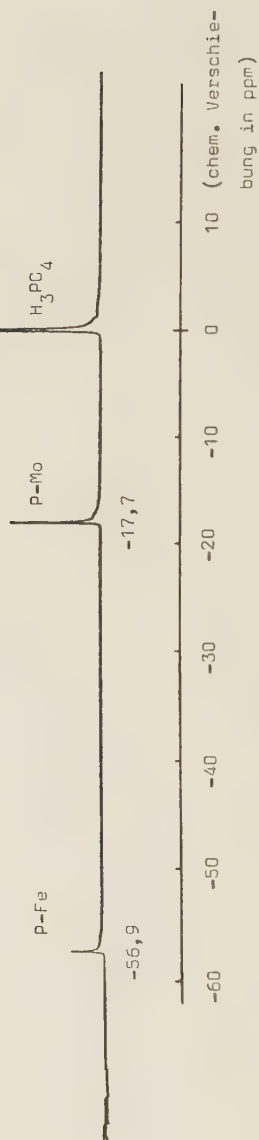


Abb. 7. ^{31}P -NMR-Spektrum von $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (in CD_2Cl_2 -Lösung); protonenentkoppelt; ext. 85% H_3PO_4 als Standard.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Bei den Umsetzungen dienten Schlenk-Rohre oder dickwandige Einschlußrohre als Reaktionsgefäße. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutisiert, destilliert und stickstoffgesättigt. Bei der Säulenchromatographie wurde N_2 -gesättigtes Al_2O_3 -neutral (Aktivitätsstufe I) verwendet. Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase wurden die Einschlußrohre an einer Geissler-Pumpe nach Toepler geöffnet und die Gase volumetrisch bestimmt.

2. Bemerkungen zu den Analysen

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach der Methode der Mikroelementaranalyse. Phosphor wurde nach Wurtzschmitt ⁷⁵⁾ bestimmt. Dazu wurde die Verbindung mit Na_2O_2 und Äthylenglykoll in einer Parr-Bombe aufgeschlossen und Phosphor als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen. Zur Analyse des Eisens erfolgte der Aufschluß der Verbindung, ausgenommen $Fe(CO)_5$ und $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ (13), mit konz.

75) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$. Eisen bestimmte man nach der Reduktion zu Fe(II) dichromatometrisch. Bei 13 wurde die Fe-Bestimmung in acetonischer Lösung durch Atomabsorptions-Flammenspektrometrie mit einem Gerät der Firma Hewlett-Packard Typ 403 durchgeführt. Als Eichlösung diente $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Aceton. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde nach einem später (S. 71) beschriebenen Verfahren mit Na_2O_2 aufgeschlossen.

3. Bemerkungen zu den Messungen

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman IR-7 Spektralphotometer mit CsJ-Austauschoptik. Für Routinemessungen diente ein Infracord Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 137. Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem WTW LF 39 durchgeführt. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten osmometrisch mit einem Hewlett-Packard Mechrolab 301 A. Für die ^{31}P -NMR-Spektren wurde das Gerät Jeol, Modell JNMPS-100 mit Nicolet-Rechner Typ 1080 benutzt. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Varian CH-5 Massenspektrometer.

II. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Pentaerythrittetrabromid wird nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt ⁷⁶⁾. Den Komplexliganden Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ erhält man durch eine Umsetzung von Pentaerythrittetrabromid und Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak ²⁷⁾. Durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in CH_2Cl_2 mit Petroläther ließen sich erstmals gut entwickelte Kristalle des Liganden gewinnen.

$Fe_2(CO)_9$ wird aus einer Pentacarbonyleisen-Lösung in Eisessig durch Bestrahlen mit UV-Licht dargestellt ⁷⁷⁾.

$C_8H_8Fe(CO)_3$ erhält man durch Erhitzen von Cyclooctatetraen mit $Fe_3(CO)_{12}$ in hochsiedendem Petroläther ⁷⁸⁾. Durch eine Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit Dicyclopentadien gewinnt man das dimere $[η-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ ⁷⁹⁾. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ (12) kann aus $C(CH_2PR_2)_4$ ($R = C_6H_5$) und $Mo(CO)_6$ dargestellt werden ⁸⁰⁾.

76) H. B. Schurink, W. H. Carothers und M. L. McEwen, Org.

Syntheses, Coll. Vol. 2, 476 (1948).

77) R. B. King, Organomet. Syntheses 1, 93 (1965).

78) W. McFarlane und G. Wilkinson, Inorg. Syntheses VIII, 184 (1963).

79) B. F. Hallam, O. S. Mills und P. L. Pauson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 313 (1955).

80) J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 117 (1975).

III. Tetracarbonyleisen-Derivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methans

1. $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ ($R = C_6H_5$, 2a) und die Bestimmung von Eisen in einer benzolischen $Fe(CO)_5$ -Lösung

810 mg (1,00 mmol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 362 mg (0,99 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden in einem Einschlußrohr zusammen mit 20 ml Benzol 5 Stunden unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur rotiert. Die hellgelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der fahlgelbe Rückstand erstarrt zu einem festen Schaum. Das Lösungsmittel wird zusammen mit dem überkondensierten $Fe(CO)_5$ in einer Kühlfalle bei $-196^\circ C$ aufgefangen und analytisch untersucht (siehe unten). Den gelben Rückstand löst man in 5 ml Cyclohexan und chromatographiert an einer 40 cm langen Al_2O_3 -Säule. Es läßt sich eine hellgelbe Zone mit Cyclohexan eluieren. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt und der Rückstand bei 28 bis $30^\circ C$ in ca. 5 ml Petroläther aufgenommen. Aus der gelben Lösung scheiden sich nach 12 Stunden bei $-30^\circ C$ hellgelbe Kriställchen aus. Diese werden in der Kälte rasch abfiltriert (G 3). Der Komplex löst sich sehr gut in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Cyclohexan. Die Löslichkeit in Petroläther ist bei Raumtemperatur mäßig gut. Ausbeute 60%. Schmp.: $78^\circ C$.



Ger.	C 70,09	H 4,95	Fe 5,72	P 12,68
Gef.	C 70,13	H 4,98	Fe 5,87	P 12,47

Rel. Mol.-Masse: 1000 (osmometrisch in Benzol)

Bestimmung von Eisen in einer benzolischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Lösung:

Das bei obiger Reaktion entstandene $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird zusammen mit dem Lösungsmittel Benzol bei Raumtemperatur im Vakuum in ein Schlenk-Rohr kondensiert, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist. Nach dem Auftauen versetzt man die gelbe Lösung mit ca. 3 g Na_2O_2 . Unter heftigem Rühren wird vorsichtig ca. 0,5 ml Wasser zutropft. Schon nach wenigen Minuten färben sich die zunächst fahlgelben Perlen des Na_2O_2 durch einen Belag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dunkelbraun, dabei verblaßt die gelbe Farbe der benzolischen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Lösung. Nach ca. 3 Stunden ist die Lösung völlig farblos. Danach läßt man unter andauerndem Rühren weitere 20 ml Wasser zutropfen. Es bilden sich zwei Phasen. Die obere farblose benzolische Phase wird abdekantiert. Die untere, wäßrige Phase ist durch einen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag braungefärbt. Das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend mit HCl (1:1) quantitativ gelöst. Die Lösung erhitzt man noch 20 Minuten zum Sieden, um eventuell vorhandenes Peroxid zu zersetzen. Danach wird Fe^{3+} auf bekannte Weise mit SnCl_2 reduziert und Eisen(II) dichromatometrisch bestimmt.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Bestimmung: 0,91 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entspr. 0,92 Mol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /
Mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (ber.: 0,99).

2. $(R_2PCH_2)_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_2$ ($R = C_6H_5$, 2b)

809 mg (1,00 mMol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 727 mg (1,99 mMol) $Fe_2(CO)_9$ werden in einem Einschlußrohr mit 20 ml Benzol wie vorher beschrieben zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 20 Stunden. Das gelbe Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt. Eluationsmittel ist Benzol. Der erste Anteil (ca. 10%) des benzolischen Eluats wird verworfen, da er noch Spuren von 2a enthält. Das übrige Eluat engt man im Vakuum zur Trockene ein. Den dabei erhältlichen Feststoff löst man in ca. 100 ml Petroläther bei 28-30 °C. Beim Abkühlen auf -30 °C scheidet sich 2b als hellgelber Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren (G 3) wird er zweimal mit je 5 ml gekühltem Petroläther gewaschen. Der bimetallische Komplex 2b ist sehr gut löslich in CH_2Cl_2 , Aceton, Benzol und Cyclohexan, nur mäßig löslich in Petroläther bei Raumtemperatur (bei Temperaturerhöhung steigt die Löslichkeit in diesem Solvens). Ausbeute ca. 50%. Schmp.: 176-178 °C (Zers. unter Gasentwicklung).

$Fe(CO)_5$ -Bestimmung (analog III. 1; S. 71): 1,94 mMol $Fe(CO)_5$ entspr. 0,97 Mol $Fe(CO)_5$ /Mol $Fe_2(CO)_9$ (ber.: 1,00).

$C_{61}H_{48}Fe_2O_8P_4$ (1144,63)

Ber.	C 64,01	H 4,23	Fe 9,76	P 10,82
Gef.	C 63,87	H 4,32	Fe 9,66	P 10,97

Rel. Mol.-Masse: 1250 (osmometrisch in Benzol).

3. $R_2PCH_2C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_3$ ($R = C_6H_5$, 2c)

406 mg (0,50 mmol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 546 mg (1,49 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden in einem Einschlußrohr zusammen mit 20 ml Benzol zwei Tage unter Lichtausschluß rotiert. Die hellgelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingengt. Das Lösungsmittel Benzol und das bei der Reaktion freigesetzte $Fe(CO)_5$ werden in einer Kühlfalle bei $-196^\circ C$ aufgefangen. Der gelbe Rückstand wird in 50 ml warmem (ca. $40^\circ C$) Petroläther gelöst. Die nur leicht trübe Lösung filtriert man (G 4) und kühlt das Filtrat 24 Stunden bei $-30^\circ C$. Dabei erhält man 2c in Form von hellgelben nadelförmigen Kristallen, die in der Kälte abfiltriert und zweimal mit 3 ml kaltem Petroläther gewaschen werden. In CH_2Cl_2 , Aceton, Benzol und Cyclohexan ist der Komplex sehr gut löslich. In Petroläther ist die Löslichkeit bei Raumtemperatur schlecht; beim Erwärmen kann sie wesentlich gesteigert werden. Ausbeute ca. 60%. Schmp.: $190^\circ C$ (Zers. unter heftigem Aufschäumen).

$Fe(CO)_5$ -Bestimmung (analog III. 1; S. 71): 1,49 mmol $Fe(CO)_5$ entspr. 1,00 Mol $Fe(CO)_5$ /Mol $Fe_2(CO)_9$ (ber.: 1,00).

$C_{65}H_{48}Fe_3O_{12}P_4$ (1312,52)

Ber. C 59,48 H 3,68 Fe 12,76 P 9,44

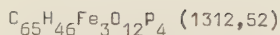
Gef. C 60,34 H 3,89 Fe 12,85 P 9,65

Rel. Mol.-Masse: 1400 (osmometrisch in Benzol).

4. Versuch zur Darstellung von $C(CH_2PR_2Fe(CO)_4)_4$ ($R = C_6H_5$)

und die Bildung von $[Fe(CO)_4]_3$ aus $Fe_2(CO)_9$

405 mg (0,50 mmol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 730 mg (2,00 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden in 20 ml Benzol im Einschlußrohr unter Lichtausschluß rotiert. Diese Reaktion wird dreimal jeweils unter den selben Bedingungen durchgeführt. Dabei kann nach einem Tag festgestellt werden, daß in einer gelben Lösung jeweils noch ein erheblicher Teil $Fe_2(CO)_9$ ungelöst zurückbleibt. Nach weiteren 15 bis 48 Stunden färbt sich die Lösung grün. Die Reaktion wird an dieser Stelle stets durch Abkühlen und Einfrieren abgebrochen. Beim Öffnen der drei Einschlußrohre kann in keinem Falle eine Gasentwicklung festgestellt werden. Von ungelöstem $Fe_2(CO)_9$ filtriert man ab. Das grüne Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingengt, der Rückstand mit 5 ml Benzol aufgenommen und an einer Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Im oberen Teil der Säule verbleibt eine hellgrüne Zone, die nicht weiter eluiert werden kann. Daneben entwickelt sich eine gelbe Zone, die mit Benzol ausgewaschen wird. Das gelbe benzolische Eluat engt man im Vakuum zur Trockene ein. Mit 50 ml Petroläther löst sich der Rückstand in der Wärme. Beim Abkühlen auf $-30^\circ C$ scheiden sich nach einem Tag aus der Lösung hellgelbe Kristalle von $R_2PCH_2C(CH_2PR_2Fe(CO)_4)_3$ (2c) ab, die nach dem Abfiltrieren zweimal mit 2 ml gekühltem Petroläther gewaschen werden. Das Reaktionsprodukt ist identisch mit dem in III.3 (S. 73) dargestellten Komplex 2c. Ausbeute ca. 30%. Schmp.: $192^\circ C$ (Zers.).



Ber. C 59,48 H 3,68 Fe 12,76

Gef. C 60,92 H 4,72 Fe 12,65

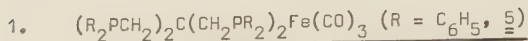
Rel. Mol.-Masse: 1460 (osmometrisch in Benzol).

Die Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 180,5 mg (0,49 mmol)
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden mit 50 ml Benzol bei Raumtemperatur in einem Einschlußrohr rotiert. Nach 3 Tagen erhält man eine tiefdunkelgrüne Lösung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Das Lösungsmittel wird zusammen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Vakuum bei Raumtemperatur in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Vorlage einkondensiert. Der schwarze Rückstand wird in der Wärme in ca. 200 ml Petroläther gelöst. Aus der Lösung scheiden sich bei -30°C würfelförmige, fast schwarze Kristalle von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ab. In der Kälte werden die Kristalle abfiltriert. Das Filtrat ist nur noch leicht grün gefärbt. Ausbeute 80 mg = 95% der Theorie. Es wird keine CO-Entwicklung festgestellt.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Bestimmung (analog III.1; S. 71): 0,50 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entspr. 1,00 Mol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /Mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (ber.: 1,00).

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wird IR-spektroskopisch und anhand des Massenspektrums eindeutig identifiziert.

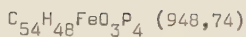
IV. Tricarbonyleisenderivate des Tetrakis(diphenyl-
phosphinomethyl)methans



1.1 Darstellung aus $C(CH_2PR_2)_4$ und $Fe_2(CO)_9$

406 mg (0,50 mMol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 90 mg (0,25 mMol) $Fe_2(CO)_9$ werden in einem Einschlußrohr zusammen mit 10 ml Benzol zwei Tage auf 140 °C erhitzt. Die leicht trübe Lösung wird abfiltriert (G 4). Aus dem gelben Filtrat fällt man mit 100 ml Petroläther einen hellgelben Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren (G 3) und Waschen mit 10 ml Petroläther extrahiert man den Niederschlag mit 80 ml Cyclohexan. Geringe Mengen eines fahlgelben Rückstandes, bestehend aus dem spirocyclischen Komplex $(OC)_3Fe(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (10) und dem unumgesetzten Liganden $C(CH_2PR_2)_4$, bleiben ungelöst zurück. Aus dem gelben Filtrat scheiden sich nach Zugabe von 100 ml Petroläther hellgelbe Kristalle des monocyclischen Komplexes 5 aus. Diese werden nach dem Abfiltrieren noch dreimal mit je 5 ml Petroläther gewaschen. 5 ist sehr gut löslich in CH_2Cl_2 , Benzol und $CHCl_3$. In Cyclohexan ist 5 mäßig, und in Petroläther praktisch unlöslich. Ausbeute ca. 50 %. Schmp.: ab 220 °C Braunfärbung und Zersetzung.

Gasanalyse: 12,6 ml (0,56 mMol) CO , entsprechend 2,25 Mol CO /Mol $Fe_2(CO)_9$ (ber.: 3,00) bzw. 1,12 Mol CO /Mol $C(CH_2PR_2)_4$ (ber.: 1,50).



Ber. C 70,90 H 5,10 Fe 5,89 P 13,06

Gef. C 70,34 H 5,41 Fe 6,06 P 12,68

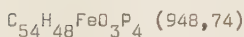
1.2 Darstellung durch Erhitzen von $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$

(2a) auf 140°C

625 mg (0,64 mMol) 2a werden in 10 ml Cyclohexan gelöst und in einem Einschlußrohr zwei Tage auf 140°C erhitzt. Durch portionsweise Zugabe von insgesamt 30 ml Petroläther lassen sich gelbe nadelförmige Kristalle des Komplexes $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{-Fe}(\text{CO})_3$ (5) ausfällen. Nach dem Abfiltrieren (G 3) wird zuerst mit 1 ml kaltem Cyclohexan gewaschen und anschließend mit 10 ml Petroläther. Ausbeute ca. 50%. Der Komplex ist identisch zu dem vorher beschriebenen, auf direktem Wege dargestellten 5.

Gasanalyse: 9,2 ml (0,42 mMol) CO, entsprechend 0,65 Mol

CO/Mol $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (ber.: 1,00).

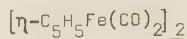


Ber. C 70,90 H 5,10 Fe 5,89 P 13,06

Gef. C 71,02 H 5,56 Fe 5,73 P 12,87

Rel. Mol.-Masse: 970 (osmometrisch in Benzol).

1.3 Darstellung durch Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$ mit



Da bei dieser Reaktion auch der Komplex $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3-Fe(CO)_2$ (9) entsteht, wird über die Darstellung des monocyclischen $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (5) auf Seite 83 berichtet.

2. $(OC)_3Fe(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ ($R = C_6H_5$, 10)

2.1 Darstellung durch thermische Reaktion von $C(CH_2PR_2)_4$



806 mg (0,99 mmol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 362 mg (0,99 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden in 20 ml Cyclohexan im Einschlußrohr 2 Tage auf 150 °C erhitzt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich aus der gelben Lösung große bernsteinfarbige Kristalle aus. Nach dem Abfiltrieren (G 3) werden sie zunächst zweimal mit 5 ml Cyclohexan und danach zweimal mit 10 ml Petroläther gewaschen. Zur Umkristallisation löst man sie in 8 ml CH_2Cl_2 und fällt nach dem Abfiltrieren mit 100 ml Petroläther 10 in Form hellgelber Kristalle aus. In CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und Aceton ist der Komplex gut löslich. In Benzol ist eine gute Löslichkeit nur dann zu beobachten, wenn der Spiran 10 in frisch gefällter Form vorliegt; gealterte Kristalle sind nur schwer in Lösung zu bringen. In Cyclohexan ist 10 bei Raumtemperatur fast unlöslich. Ausbeute ca. 80%. Schmp.: 320-325 °C (Zersetzung).

Gasanalyse: 62 ml (2,76 mMol) CO, entsprechend 2,76 Mol CO/Mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ (ber.: 3,00).

$\text{C}_{59}\text{H}_{48}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (1088,55)

Ber. C 65,09 H 4,44 Fe 10,26

Gef. C 64,90 H 4,44 Fe 10,95

2.2 Darstellung durch Reaktion von $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

unter UV-Licht

811 mg (1,00 mMol) $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ und 365 mg (1,00 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 20 ml Cyclohexan im Einschlußrohr unter Rotieren mit UV-Licht bestrahlt. Da beide Ausgangsverbindungen in Cyclohexan schwer löslich sind, ist eine Reaktionszeit von insgesamt 30 Stunden erforderlich. Danach haben sich sowohl die farblosen Kristalle des P-Liganden, als auch die goldfarbenen Plättchen des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vollständig aufgelöst. Gleichzeitig scheidet sich das neugebildete, schwerlösliche, feinkristalline, hellgelbe 10 aus. Nach dem Abfiltrieren (G 3) wird 10 zuerst mit 5 ml Cyclohexan und dann zweimal mit 10 ml Petroläther gewaschen, kurz im Vakuum getrocknet und anschließend in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Mit ca. 200 ml Petroläther fällt man aus dem Filtrat hellgelbe Kristalle aus. Ausbeute 0,9 g = 83% der Theorie. Schmp.: Farbänderung nach braun bei 190 °C; bei 320-322 °C rotbraune Schmelze (Gasentwicklung).

Gasanalyse: 64 ml (2,85 mMol) CO, entsprechend 2,85 Mol CO/Mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$ (ber.: 3,00).

$\text{C}_{59}\text{H}_{48}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_4$ (1088,55)

Ber. C 65,09 H 4,44 Fe 10,26 P 11,38

Gef. C 64,64 H 4,45 Fe 10,02 P 11,22

Rel. Mol.-Masse: 1140 (osmometrisch in CH_2Cl_2).

V. Der Dicarbylisenkomplex $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3\text{Fe}(\text{CO})_2$

(R = C_6H_5 , 9)

1. Darstellung durch Erhitzen von $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{PR}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$

(2a) auf 180 °C

820 mg (0,84 mMol) 2a werden im Einschlußrohr in 20 ml Cyclohexan 4 Tage auf 180 °C erhitzt. Beim langsamen Abkühlen der Lösung fällt das Reaktionsprodukt 9 in orangefarbenen Nadeln aus. Diese werden auf einer G 3 Fritte gesammelt und zur Feinreinigung in ca. 80 ml heißem Cyclohexan gelöst und die Lösung filtriert. Nach Zugabe von 50 ml n-Hexan scheiden sich beim Erkalten der Lösung analysenreine orangefarbene Kristalle von 9 aus, die nach dem Abfiltrieren zunächst mit ca. 2 ml kaltem Cyclohexan und danach zweimal mit 10 ml n-Hexan gewaschen werden. Die Löslichkeit in CH_2Cl_2 , Aceton und Benzol ist gut. In Cyclohexan löst sich der Komplex nur in der Siedehitze mäßig gut, bei Raumtemperatur ist er nur schlecht lös-

lich. Praktisch unlöslich ist er in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ausbeute 56%. Schmp.: 318-319 °C.

Gasanalyse: 32 ml (1,43 mMol) CO, entsprechend 1,70 Mol CO/Mol $(R_2PCH_2)_3CCH_2PR_2Fe(CO)_4$ (ber.: 2,00).

$C_{55}H_{48}FeO_2P_4$ (920,73)

Ber. C 71,75 H 5,25 Fe 6,06 P 13,46

Gef. C 72,60 H 5,45 Fe 6,14 P 12,92

Rel. Mol.-Masse: 920 (massenspektrometrisch).

2. Darstellung aus $C_8H_8Fe(CO)_3$ und $C(CH_2PR_2)_4$

807 mg (0,99 mMol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 243 mg (1,00 mMol) $C_8H_8Fe(CO)_3$ werden in 10 ml Cyclohexan im Einschlußrohr 5 Tage auf 180 °C erhitzt. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren aus der gelben Lösung bis zu 1 cm lange orangefarbene Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren wird zunächst mit 2 ml Cyclohexan und anschließend zweimal mit 10 ml Petroläther gewaschen. Um Spuren des gleichzeitig gebildeten spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplexes 10 zu entfernen ist es notwendig, die Verbindung insgesamt viermal aus heißem Cyclohexan umzukristallisieren. Dabei kann 9 in Form von nadelförmigen Kristallen erhalten werden. Ausbeute 65%. Schmp.: 290-293 °C.

Gasanalyse: 17,7 ml (0,79 mMol) CO, entsprechend 0,79 Mol CO/Mol $C_8H_8Fe(CO)_3$ (ber.: 1,00).

$C_{55}H_{48}FeO_2P_4$ (920,73)

Ber. C 71,75 H 5,25 Fe 6,06 P 13,46

Gef. C 72,05 H 5,55 Fe 6,24 P 13,18

Rel. Mol.-Masse: 935 (osmometrisch in Benzol).

3. Darstellung aus $[\eta-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ und $C(CH_2PR_2)_4$

807,5 mg (0,99 mmol) $C(CH_2PR_2)_4$ und 178,4 mg (0,51 mmol) $[\eta-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ werden in 15 ml Cyclohexan 2 Tage im Einschlußrohr auf 180 °C erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich aus der braunen Lösung ein dottergelber Niederschlag aus. Nach dem Öffnen des Einschlußrohres wird das Reaktionsprodukt 2 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur aufbewahrt; dabei fällt weiterer gelber Niederschlag aus. Von dem gelben Produkt wird abfiltriert. Das gelbbraune Filtrat wird vor dem Waschen abgetrennt, um, wie unten beschrieben, eine Aufarbeitung von $(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (5) und Ferrocen zu ermöglichen. Erst danach wäscht man den gelben Niederschlag dreimal mit 2 ml Cyclohexan und anschließend portionsweise mit insgesamt 20 ml Petroläther.

Neben $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (9) enthält der Niederschlag noch unumgesetzten Phosphinliganden $C(CH_2PR_2)_4$. Um diesen vollständig abzutrennen, wird das gelbe Gemisch mit 3 ml Aceton behandelt und abfiltriert. Nichtumgesetztes $C(CH_2PR_2)_4$ bleibt ungelöst zurück. Das acetonische Filtrat

wird im Vakuum zur Trockene eingeengt. Den dabei erhaltenen Rückstand löst man zur weiteren Reinigung in 30 ml heißem Cyclohexan und filtriert ab. Aus dem orangegelben Filtrat scheidet sich 9 beim langsamen Abkühlen in Form von orange-farbenen nadelförmigen Kristallen ab. Ausbeute ca. 30%. Schmp.: Sintern bei 250 °C; 290-292 °C rote Schmelze.

Gasanalyse: 18,2 ml (0,81 mmol) CO, entsprechend 1,62 Mol CO/Mol [$\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$]₂ (ber.: 1,50).

$\text{C}_{55}\text{H}_{48}\text{FeO}_2\text{P}_4$ (920,73)

Ber. C 71,75 H 5,25 Fe 6,06

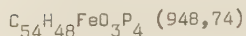
Gef. C 72,68 H 5,69 Fe 5,91

Mol.-Gew.: 920 (massenspektrometrisch).

3.1 Abtrennung von $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (vgl. S. 78)

Aus dem gelbbraunen Filtrat der oben beschriebenen Umsetzung wird mit 100 ml Petroläther ein hellgelber Niederschlag ausgefällt und abfiltriert. (Aus diesem Filtrat läßt sich, wie unten angegeben, Ferrocen isolieren). Der hellgelbe Niederschlag wird nach kurzem Trocknen im Vakuum in 20 ml Cyclohexan gelöst. Nach Zugabe von 50 ml Petroläther scheiden sich aus der Lösung in der Kälte hellgelbe Kristalle von $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ (5) aus. Diese werden abfiltriert und dreimal mit 5 ml Petroläther gewaschen. Ausbeute ca. 10%. Das hier erhaltene $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ erweist sich

als identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten 5 (vgl. IV. 1.1 Seite 76 und IV. 1.2 Seite 77). Schmp.: Braunfärbung und Zersetzung bei ca. 220 °C.



Ber.	C 70,90	H 5,10	Fe 5,89
------	---------	--------	---------

Gef.	C 71,95	H 5,34	Fe 5,64
------	---------	--------	---------

3.2 Isolierung von Ferrocen

Nach der oben beschriebenen Abtrennung von 5 wird das Filtrat im Vakuum bei Raumtemperatur zur Trockene eingengt. Den ockerfarbenen Rückstand extrahiert man zweimal mit je 20 ml Petroläther. Die gelbe Petrolätherlösung wird bei 20 °C zur Trockene eingengt. Anschließend wird der Rückstand bei ca. 50 °C im Hochvakuum sublimiert. Man erhält orangegelbe Ferrocen-Kristalle. Ausbeute ca. 40 mg, entsprechend 20% der Theorie. Auf eine Analyse konnte hier verzichtet werden, da anhand der IR-Spektren und des Massenspektrums die Substanz eindeutig als Ferrocen identifiziert werden konnte.

VI. Metallicarbonylkomplexe des Tetrakis(diphenylphosphino-
methyl)methans als Liganden

1. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Fe(CO)_2$ (9) als Ligand gegenüber $Fe_2(CO)_9$

180 mg (0,19 mmol) 9 und 90 mg (0,25 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden in 10 ml Benzol bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß in einem Einschlußrohr gedreht. Nach ca. 8 Stunden ist bei der zunächst gelben Lösung ein Farbumschlag nach grün zu beobachten. Unumgesetztes $Fe_2(CO)_9$ wird abfiltriert (6 3). Aus der schwach grünen Lösung läßt sich nach Zugabe von ca. 60 ml Petroläther ein flockiger gelber Niederschlag abfiltrieren. Das Filtrat bleibt durch $Fe_3(CO)_{12}$ grün gefärbt. Das gelbe Reaktionsprodukt wird dreimal mit je 5 ml Petroläther gewaschen und nach kurzem Trocknen im Vakuum in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Aus dieser gelben Lösung werden durch vorsichtige Zugabe von insgesamt 40 ml Petroläther gelbe nadelförmige Kristalle des $(OC)_3Fe(R_2PCH_2)_2C(CH_2PR_2)_2Fe(CO)_3$ (10) erhalten. Ausbeute ca. 60%.

Das Produkt erweist sich als identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Spiran 10 (vgl. IV. 2.1 und IV. 2.2 S. 78 bzw. 79).



Ber.	C 65,09	H 4,44	Fe 10,26
Gef.	C 64,47	H 4,05	Fe 10,70

2. $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ als einzähniger Ligand gegenüber $Fe_2(CO)_9$; die Darstellung von $(OC)_4FeR_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$
 $(R = C_6H_5, \underline{13})$

320 mg (0,28 mmol) $R_2PCH_2C(CH_2PR_2)_3Mo(CO)_3$ (12) und 121 mg (0,33 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden mit 20 ml Benzol in einem Einschlußrohr bei Raumtemperatur (20 °C) über 10 Stunden rotiert. Das Ende der Reaktion wird durch die Bildung des grünen $Fe_3(CO)_{12}$ angezeigt. Geringe Mengen unumgesetztes $Fe_2(CO)_9$ werden abfiltriert. Aus dem grünen Filtrat fällt bei Zugabe von 30 ml Petroläther fahlgelbes 13 aus. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petroläther erhält man nadelförmige gelbliche Kristalle. Die Verbindung löst sich gut in CH_2Cl_2 , Aceton und Benzol, sie ist nahezu unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ausbeute ca. 70%. Schmp.: Braunfärbung bei 265 °C; bei 305 °C schwarze Schmelze.

$C_{60}H_{48}FeMoO_7P_4$ (1156,65)

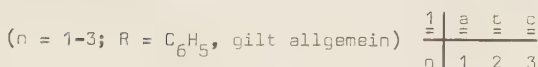
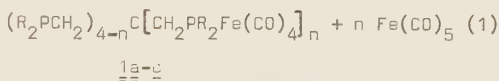
Ber. C 62,30 H 4,18 Fe 4,84

Gef. C 61,96 H 4,75 Fe 4,42

Rel. Mol.-Masse: 1130 (osmometrisch in CH_2Cl_2).

Z U S A M M E N F A S S U N G

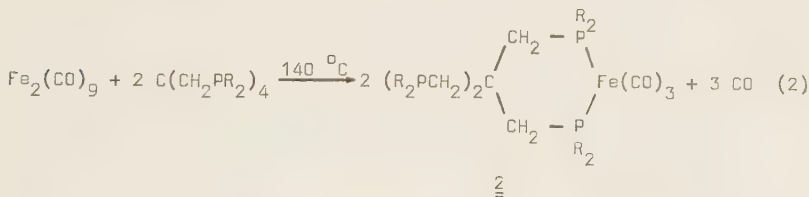
Bei der Reaktion von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, $C(CH_2PR_2)_4$, mit $Fe_2(CO)_9$ bilden sich bei 20 °C unter Lichtausschluß in Abhängigkeit vom Molverhältnis die mono-, bi- und trimetallischen Tetracarbonylisen-Komplexe 1a-c [Gl. (1)].

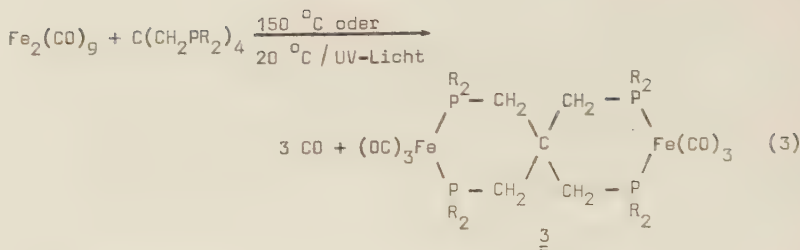


Für die quantitative Bestimmung des nach Gl. (1) entstandenen $Fe(CO)_5$ wird ein analytisches Verfahren beschrieben.

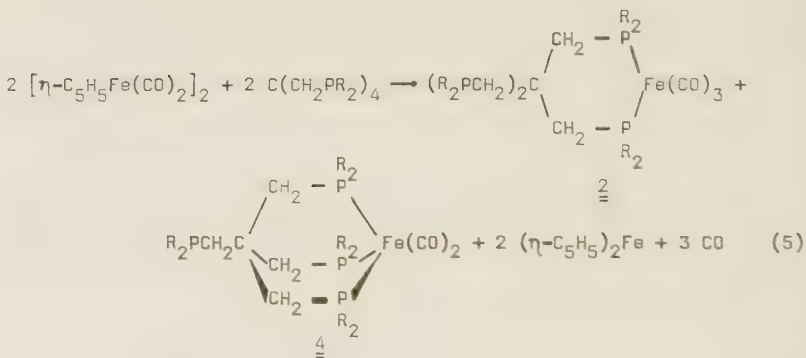
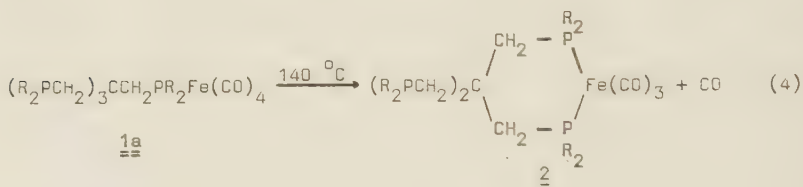
Beim Versuch, den tetrametallischen Komplex $C[CH_2PR_2Fe(CO)_4]_4$ entsprechend Gl. (1) (n = 4) darzustellen, erhält man lediglich das trimetallische 1c und $Fe_3(CO)_{12}$.

Bei verschärften Reaktionsbedingungen entstehen aus $C(CH_2PR_2)_4$ und $Fe_2(CO)_9$ je nach Molverhältnis die mono- und bimetallischen Tricarbonylisen-Komplexe 2 und 3.

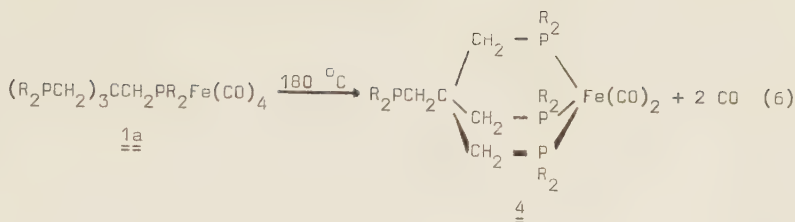




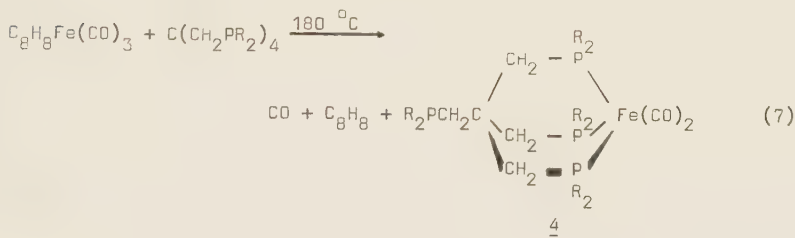
Der monocyclische Tricarbonyleisen-Komplex 2 ist auch noch aus 1a entsprechend Gl. (4) und aus $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ gemäß Gl. (5) erhältlich.



Das hierbei mitentstehende 4 läßt sich auch aus 1a nach Gl. (6) synthetisieren.

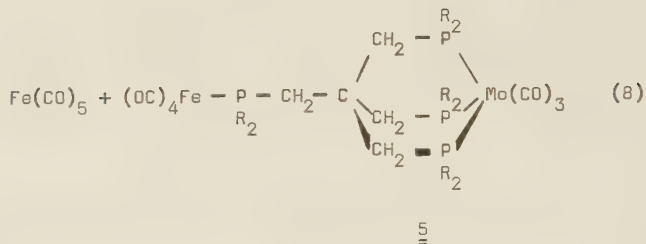
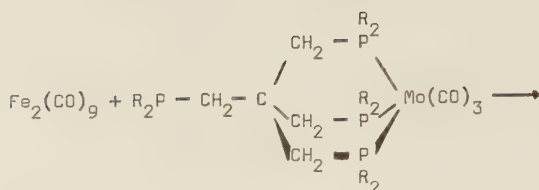


Sehr gut zugänglich ist der bicyclische Dicarbonylisen-
Komplex 4 aus $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe(CO)}_3$ [Gl. (7)].



Der noch freie P-Donor in 4 reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei milden Reaktionsbedingungen nicht wie nach Gl. (1) zu erwarten wäre zu $(\text{OC})_4\text{FeR}_2\text{PCH}_2\text{C(CH}_2\text{PR}_2\text{)}_3\text{Fe(CO)}_2$, sondern lediglich zu dem isomeren Spiran 3.

Verwendet man dagegen den zu 4 sehr ähnlichen, jedoch wesentlich stabileren Komplex $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{C(CH}_2\text{PR}_2\text{)}_3\text{Mo(CO)}_3$ als Liganden, so verläuft die Reaktion nach Gl. (8) zu 5.



5 ist das erste Beispiel für eine drei- und einzählige Wirkungsweise von $\text{C}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_4$. Die bimetallische Verbindung enthält zwei unterschiedliche Metalle im selben Molekül.

Die neuen Verbindungen werden durch IR-, ^{31}P -NMR- und Massenspektren, sowie durch Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalyse charakterisiert.

LEBENS LAUF

Heinz Kleinert,

geboren am 20. April 1941 in Radaun Bezirk Aussig

als Sohn des Landwirts Richard Kleinert

und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Jokel.

Seit November 1973 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1947 - 1950 Volksschule in Fürfeld Kreis Heilbronn

1950 - 1951 Volksschule in Heilbronn-Böckingen

1951 - 1961 Gymnasium in Heilbronn

Reifezeugnis dieser Schule vom 3. März 1961.

Von April 1961 bis Oktober 1961 Industriepraktikum.

Seit Wintersemester 1961/62 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 29. November 1965

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. September 1970

Diplomarbeit von Juli 1969 bis September 1970:

"Das vielfältige komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan gegenüber π -Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-bromid".

Vom 1. März 1970 bis 16. November 1970 studentische Hilfskraft.

Ab 17. November 1970 wissenschaftliche Hilfskraft bzw. wissenschaftlicher Mitarbeiter der DFG am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offset — 
Siebdruck
S. Kriegelstein

Bierlachweg 37 8520 Erlangen
Telefon 09131/33907